HANDBUCH

DER

CHEMIE





VON

LEOPOLD GMELIN,

Dr. d. Med u Phil.; Grofsh. Bad. Geh. Hofrath; ord. Prof. d. Medicin u. Chemie an der Universität zu Heidelberg, ordentl. Mitgl. d. Gesellsch. f Naturwissensch. u. Medic. zu Heidelberg, d. Gesellsch. f. Naturw. in Marburg, d. naturf Ges. in Halle u d. Ges. f. Mineral. in Dresden; corresp. Mitgl. d. kön Akad. d. Wissensch. in Berlin, d. kön. Akad. d. Wiss. in München, d. kön. Akad. d. Med. in Paris, d. kön. Ges. der Wiss. in Göttingen, der Leop. Carol. Akad. der Naturf., d. Gioenischen Akad der Naturw. in Catania, d. Soc. méd. d'émulation u. d. Soc. d. Chimie medicale in Paris, d. Ges f. Med. u. Naturw. in Jassy, d. Niederrhein. Ges. f Natur- und Heilkunde in Bonn, d. Ges f Naturw. in Freiburg, d. Senkenberg'schen naturf. Ges. in Frankfurt und der Wetterau'schen Ges. f. Naturk. in Hanau; Ehrenmitgl. d. k. k. Ges. d. Aerzte in Wien, d. Vereins Grofsh. Bad. Medicinalbeamter f. Staatsarzneikunde, d. Frankfurter Ges. f. nützliche Künste, der Soc. d. Sc. physico chimiques zu Paris, d. naturf. Ges des Osterlandes, d. naturw. Vereins in Hamburg, d. Apothekervereins im Grofsh. Baden u. im nördl. Deutschland, d pfälz. Ges. f. Pharmacie u. Technik, d. pharm. Ges. zu Petersburg u. s. w.

ERSTER BAND,

COHÄSION, ADHÄSION, AFFINITÄT, UNWÄGBARE STOFFE UND UNORGANISCHE VERBINDUNGEN DER NICHTMETALLISCHEN WÄGBAREN STOFFE.

VIERTE UMGEARBEITETE UND VERMEHRTE AUFLAGE.

HEIDELBERG.

UNIVERSITÄTS - BUCHHANDLUNG VON KARL WINTER.

1843.




CHEMICAL SOCIETY
BURLINGTON HOUSE, W.


WELLCOME
HISTORICAL
MEDICAL
LIBRARY

Vorrede.

Fünfzehn Jahre sind verflossen, seit der erste, und zwölf, seit der letzte Band der dritten Auflage des vorliegenden Werkes erschienen ist. In dieser Zeit hat sich durch die Bemühungen einer täglich zunehmenden Zahl von Freunden der Chemie ihr Material in einem überraschenden Verhältnisse vermehrt. Die Besorgung einer neuen Auflage wurde hierdurch ein immer gröſseres Bedürfniss, wie ich dieses auch aus so manchen freundlichen Aufforderungen ausgezeichneter Chemiker entnehmen konnte, und ich freue mich, der gelehrten Welt nunmehr den ersten Band übergeben zu können, mit der Zusicherung, dass, wofern ich meine Kräfte behalte, die folgenden Lieferungen rascher erscheinen werden.

Noch mehr, als bei den früheren Auflagen, habe ich danach gestrebt, alle Thatsachen, soweit sie des Vertrauens würdig erschienen, mit sorgfältiger Angabe der Beobachter und Quellen, möglichst genau und vollständig, doch in gedrängter Kürze, in ein systematisches Ganzes zu verschmelzen, welches nicht nur zur gründlichen Erlernung unserer heutigen Chemie diene, sondern auch durch seinen Inhalt sowohl, als durch das Verweisen auf die Original-Abhandlungen Anfragen über einzelne Gegenstände genügend zu beantworten vermöge Zugleich habe ich es für angemessen gehalten, die wichtigsten Puncte der pharmaceutischen, technischen

und analytischen Chemie vollständiger, als in den früheren Auflagen, in das Bereich dieses Werkes zu ziehen, um ihm dadurch eine allgemeinere Brauchbarkeit zu ertheilen. Diese Erweiterung veranlasste die Aenderung des Titels: Handbuch der theoretischen Chemie, in: Handbuch der Chemie.

Die grofsen Bereicherungen der Chemie haben eine wesentliche Abänderung des Plans, wie er in den 3 frühern Auflagen dieses Werkes befolgt worden ist, nicht nöthig gemacht; noch immer erscheint er mir als der geeignetste für ein System der Chemie. Dennoch machte die Masse des Neuen eine fast gänzliche Umarbeitung der frühern Auflage nöthig. Nur darin habe ich den Plan verändert, dass die Kohlenwasserstoffgase, die Krokonsäure, die Xanthonsäure, die Verbindungen des Iods, Broms und Chlors mit Kohlenstoff und Kohlenwasserstoff, so wie das Cyan mit dem ganzen Heer der zu ihm gehörenden Substanzen aus der Reihe der unorganischen Verbindungen in die der organischen versetzt wurden. Die Gründe hierfür werden in der Lehre von den organischen Verbindungen angegeben werden.

Ferner bin ich entschieden zu der atomistischen Hypothese übergetreten und habe daher die Mischungsgewichte mit den Atomen vertauscht. So lange man noch im Zweifel ist, ob die atomistische oder dynamische Hypothese den Vorzug verdient, eignet sich, als keiner Hypothese angehörend, das Wort Mischungsgewicht oder Aequivalent, um das Gewichtsverhältniss auszudrücken, nach welchem sich die Stoffe chemisch vereinigen. So wie man jedoch die Ueberzeugung erlangt hat, dass die atomistische Hypothese bei weitem die wahrscheinlichste ist, am meisten fähig, Aufschluss über die innersten Vorgänge der chemischen Erscheinungen zu gewähren, und durch die Verfolgung der sich aus ihr

entwickelnden Ansichten zu neuen Entdeckungen und Gesetzen zu führen, erscheint es consequent, statt von Mischungsgewichten, von Atomen zu reden. Es kommt nur darauf an, den Atomen der verschiedenen Stoffe solche Gewichte zu geben, dass sie wirkliche Aequivalente sind. Dieser Anforderung möchten wohl die Spalten C und D in der Tabelle (S. 50 u. 51) so genügend entsprechen, als es unsre jetzigen Kenntnisse zulassen. Hiedurch wird man der Nothwendigkeit überhoben, zwischen Atom und Aequivalent oder Mischungsgewicht zu unterscheiden; es bedarf der letztern Ausdrücke gar nicht mehr, und die Verwechslungen, welche sich nicht vermeiden lassen bei der gleichzeitigen Anwendung der Worte Atom und Aequivalent (womit in gewissen Fällen gleiche, in andern verschiedene Gröfsen ausgedrückt werden), fallen hinweg. Eben so fallen hiermit die Doppelatome hinweg, deren undeutliche Unterscheidung durch einen feinen Queerstrich so leicht zum unrichtigen Lesen einer chemischen Formel veranlasst, und es werden überhaupt die Formeln einfacher und daher ohne Zweifel auch der Natur gemäfser. Ueber diesen Gegenstand bitte ich (S. 45 bis 50) dieses Bandes nachzulesen.

Schon in der Auflage 2 und 3 dieses Werkes ging ich bei der Bestimmung der Mischungs- oder Atom-Gewichte von der Annahme aus, das des Wasserstoffs sei = 1. Dieser Annahme bin ich auch jetzt nach bester Ueberzeugung aus den S. 44 angegebenen Gründen getreu geblieben. Zu der herrschenden Annahme, bei welcher das Atomgewicht des Sauerstoffs = 100 gesetzt wird, möchte ich weniger als je in diesem Augenblick übertreten, in welchem die Erfahrungen von Dumas, Stas, Boussingault, Marignac, Erdmann und Marchand es, wenn auch nicht bestimmt erwiesen, doch in hohem Grade wahrscheinlich gemacht haben, dass die

Atomgewichte des Kohlenstoffs, Stickstoffs, Chlors und Calciums genau einfache Multipla von dem des Wasserstoffs sind. Sollte sich bei den übrigen Stoffen dasselbe zeigen, wie einfach und wie leicht zu behalten und zu berechnen werden dann die Atomgewichte, wenn man das des Wasserstoffs = 1 setzt!

Man kann zwar sagen, die Atomgewichte, wie sie durch den grofsen Meister Berzelius festgesetzt wurden, seien einmal allgemein eingeführt und eine Neuerung hierin müsse Verwirrung bewirken. Aber eine Neuerung kann man es nicht nennen, denn Dalton, der Erste, welcher es versuchte, die Atomgewichte zu bestimmen, ging vom Wasserstoff als Einheit aus, und der gröfsere Theil der englischen Chemiker hat diese Berechnungsweise beibehalten, wie namentlich Graham's Atomgewichte mit den meinigen fast ganz übereinkommen. Eben so ist in Deutschland den Lesern meines Werkes und einiger andern diese Berechnungsweise seit langer Zeit bekannt. Die zweifache Weise der Berechnung und die dadurch mögliche Verwirrung existirt also, seit Berzelius, statt vom Wasserstoff = 1, vom Sauerstoff = 100 ausging, und durch eine viel genauere Bestimmung der Atomgewichte seiner Berechnungsweise fast allgemeinen Eingang verschaffte; aber die einfachere wird endlich den Sieg davon tragen. Um jedoch die herrschende Berechnungsweise nicht unberücksichtigt zu lassen, ist in diesem Werke jeder Berechnung der Zusammensetzung der wichtigsten Verbindungen die Formel und das Atomgewicht nach Berzelius beigefügt.

Hinsichtlich der Nomenclatur war es mein Grundsatz, ältere Namen nicht ohne Noth mit neuen zu vertauschen, und die kürzern, die bezeichnendern und die der deutschen Sprachbildung angemessenern andern vorzuziehen. Besonders wichtig schien es mir, die sich in so vielen Benennungen der Verbindungen wiederholenden Namen

der einfachen Stoffe möglichst abzukürzen. Daher: Selen, Iod, Chlor, Natrium, Magnium, Cerium, Alumium, Vanad, Arsen, statt: Selenium, Iodine, Chlorine, Natronium, Magnesium, Cererium, Aluminium, Vanadin, Arsenik. Auf die Einwendung, bei Natrium, Magnium, Cerium, Alumium werde hierdurch der Etymologie zu nahe getreten, antworte ich mit der Bemerkung von BERZELIUS (*Lehrb. 3, 490*), das Wort Cerium betreffend: „Da die Ableitung von keiner Bedeutung und der so geänderte Namen (Cererium) unangenehmer und schwieriger auszusprechen ist, so habe ich den Namen Cerium beibehalten". — Bei Magnesium kommt aufserdem in Betracht, dass mit diesem Namen einige Zeit auch das Mangan belegt wurde. Arsen hat noch den Vorzug vor Arsenik, dafs sich arsensaures Natron u. s. w. deutlich von arsenigsaurem Natron unterscheidet, arseniksaures aber fast gleich klingt. Gern hätte ich statt des Worts: Silicium das Wort: Kiesel als kürzer angenommen, wenn dieses nicht zugleich eine andere Bedeutung hätte. Dasselbe gilt vom Wort Wolfram; ohnehin ist das Wort: Scheel kürzer und erinnert an einen der gröfsten Chemiker.

Die Namen: Schwefelwasserstoffsäure und Schwefelwasserstoff haben vor: Hydrothionsäure und Hydrothion den Vorzug, dass sie rein deutsch sind, und dass der elektronegativere Bestandtheil dem elektropositiveren vorausgesetzt ist. Aber alle diese Namen: Schwefelwasserstoffsäure, Schwefelwasserstoffwasser, Iodwasserstoffsäure, Chlorwasserstoffsäure u. s. w. sind hart und schleppend, welches für so einfache Verbindungen, die so oft zu nennen sind, sehr unangenehm ist. Leider haben die Gründer unserer neuen chemischen Nomenclatur den einfachen Stoffen ungebührlich lange Namen gegeben, die sich kaum zur Wortzusammensetzung eignen. Da somit die Nachtheile überwiegend schei-

nen, so bin ich hinsichtlich der Wasserstoffsäuren bei der älteren Nomenclatur geblieben und habe mir meistens noch die auch von Andern geübte Abkürzung erlaubt, das angehängte Wort: Säure, wegzulassen. Bei Schwefelsäure drückt das Wort: Säure den Gehalt der Verbindung an Sauerstoff aus, es ist also nothwendig; bei Hydrothion-Säure ist es überflüssig, weil die vollständige Zusammensetzung schon durch Hydro und thion gegeben ist.

Antimonchlorür und Antimonchlorid sind zwar kürzer als Dreifach-Chlorantimon und Fünffach-Chlorantimon. Aber letztere Benennungen sind bezeichnender, weil sie das Atomverhältniss ausdrücken; ferner sind sie der deutschen Sprache gemäfs durch Zusammenfügung von Wörtern gebildet, während Chlorür und Chlorid als ausländische Eindringlinge zu betrachten sind, durch Anhängen für sich nichtssagender Endsilben erzeugt. Allerdings haben wir schon seit langer Zeit einige solche Eindringlinge, nämlich Oxyd, Oxydul, Hydrat; sie sind aber so eingebürgert, dass nicht wohl daran zu rütteln ist, besonders nicht an Oxyd und Oxydul, so lange es keine kürzere Benennung des Sauerstoffs giebt. Statt Hydrat lässt sich gewässerter Stoff sagen, z. B. statt: erstes Schwefelsäurehydrat: einfach gewässerte Schwefelsäure, oder Einfach-Wasser-Schwefelsäure, und statt Kalihydrat gewässertes Kali oder Wasser-Kali. Sonst blieb unsere Nomenclatur frei von solchen Wörtern, wenn nicht hier und da Jemand das kohlensaure Kali Kaliumoxyd-Carbonat und das schwefelsaure Eisenoxyd Eisenperoxyd-Sulfat nannte. Jedenfalls entsteht durch Aufnahme solcher Benennungen in unsere chemische Sprache ein Gemisch von deutscher und französischer Wortbildung. Entweder befolge man streng die eine Art, oder streng die andere; entweder sage man Einfach-, Zweifach-, Dreifach-, Vier-

fach- und Fünffach-Schwefelkalium, — Einfach- und Anderthalb-Chloreisen, — einfach kohlensaures Kali, — zweifach kohlensaures Kali, — schwefelsaures Quecksilberoxydul u. s. w., oder man sage Kalium-Protosulfür, -Deutosulfür, -Tritosulfür, -Tetartosulfür und -Pentasulfür, — Eisen-Chlorür und -Chlorid, — Kali-Carbonat, — Kali-Bicarbonat, — Quecksilber-Protosulfat u. s. w., oder wie man sonst will, aber Benennungen bald nach der deutschen, bald nach der französischen Wortbildung zu Einer Nomenclatur zusammengemengt, machen sie buntscheckig. Neben Schwefeleisen passt nicht Eisenchlorür, und neben schwefelsaurem Kali passt nicht Kalium-Supersulfomolybdat. Hat man nun zwischen einer dieser Nomenclaturen zu wählen, so kann die Wahl nicht schwer sein. Für eine deutsche chemische Nomenclatur ist eine deutsche Wortbildung die angemessenste; sie ist aber auch an und für sich die bessere, denn sie liefert in den meisten Fällen bestimmtere Bezeichnungen, als die französische, indem sie die Angabe des Atomverhältnisses weit besser zulässt.

Am wenigsten kann ich mich mit den Benennungen Kalium-Sulfhydrat u. s. w. (statt Hydrothion-Schwefelkalium, oder Schwefelwasserstoffkalium, KS, HS) befreunden. Denn Hydrat bezeichnet von jeher eine Verbindung des Wassers, nicht des Wasserstoffs, daher auch H. Rose vorgeschlagen hat, das Wort in Kalium-Sulfhydrür zu verwandeln. Aufserdem ist diese Verbindung ein Schwefelsalz, und dem Schwefel als dem säuernden Princip gebührt die letzte Stelle, was bei der französischen Wortbildung durch Kalium-Wasserstoff-Sulfür ausgedrückt werden könnte, wie nach derselben Nomenclatur die Verbindung 2KCy, FeCy richtig Kalium-Eisen-Cyanür, und nicht Kalium-Cyanoferrür genannt ist. Es sollte durch die Endigung in at dem Schwefelsalze der Charakter eines den Sauerstoffsalzen

analogen Amphidsalzes aufgedrückt werden; da aber die Endigungen in at und it einmal den Sauerstoffgehalt der Säure nach einem bestimmten Verhältnisse bezeichnen, so wurde die Vorsetzung von Sulfo vor das Säureradical versucht, um deutlich zu machen, dass es sich nicht um eine Sauerstoffsäure, sondern um eine Sulfo-Säure handele. Diese Bemerkung trifft auch die Benennung anderer Schwefelsalze, z. B. Kalium-Sulfarseniat, worunter man die Verbindung von Kali mit einer Sauerstoffsäure des Schwefels und Arsens zugleich verstehen könnte, und wofür Kalium-Arsen-Sulfid eine der französischen Wortbildung angemessenere Benennung gewesen sein würde. — Gern gebe ich zu, dass auch die Nomenclatur nach der deutschen Wortbildung viele Mängel besitzt, und das Bedürfniss einer neuen, der stöchiometrischen Zusammensetzung entsprechenden und doch kurzen und nicht hart klingenden Nomenclatur wird immer fühlbarer. Schon jetzt würde ich einen Versuch hierfür vorgelegt haben, wenn ich nicht fürchtete, sie möge Verwirrungen veranlassen, so lange nicht die Mehrzahl der Chemiker diejenigen Atomgewichte angenommen hat, welche die einfachern Formeln liefern.

Hinsichtlich der Elektricitätslehre habe ich keinen Grund gefunden, die elektrochemische Theorie, welche ich früherhin (*Pogg.* 44, 1) den Physikern und Chemikern zur Prüfung vorgelegt habe, zu verlassen. Im Gegentheile überzeugte ich mich bei der Ausarbeitung dieses Theils meines Werkes immer mehr, dass diese Theorie mit allen ausgemachtern Thatsachen, so weit sie bis jetzt überhaupt einer Erklärung fähig sind, im Einklange ist, und dass sie, wofern sie dereinst auch nicht als die wahre erfunden werden sollte, bis zur Ausmittelung derselben einen Anhaltpunct gewährt, von welchem aus es möglich wird, die elektrochemischen Vorgänge auf eine consequente Weise zu deuten

und zu ordnen. Unmöglich konnten mich in meiner Ansicht die Bemerkungen von Berzelius (*Jahresbericht* 19, 191) irre machen, welche nicht durch Gründe überzeugen, sondern zu beweisen scheinen, dafs er meine Abhandlung nicht sorgfättig geprüft hat. Wer sich die Mühe geben will, dieselbe mit diesen Bemerkungen zu vergleichen, wird (*Pogg. 44, 5 u. 7*) finden, dafs ich keineswegs, wie behauptet wird, verabsäumt habe, die Ursache anzugeben, warum sich in der Zink-Kupfer-Kette der Wasserstoff des Wassers nicht am Zink, sondern am Kupfer entwickelt, und dafs daher der Schlufs, weil diese Ursache nicht angegeben sei, habe meine ganze Theorie ein Ende, in sich zerfällt. Auch darüber könnte ich mich beschweren, dafs eine Stelle meiner Abhandlung angeblich wörtlich, aber dennoch mit einer solchen Abänderung citirt wurde, dafs dadurch ein Schein des Lächerlichen auf meine Ansicht fallen musste. Aber die innige Hochachtung, welche ich von jeher gegen Berzelius hege und immer hegen werde, gebietet mir, nicht weiter in diesen Gegenstand einzugehen, und mein Vertrauen auf seinen edlen Charakter lässt mich hoffen, dafs Er, dessen Wohlwollen mir sonst immer zu Theil ward, seiner Zeit fühlen wird, mir in diesem Falle Unrecht gethan zu haben.

Ich habe übrigens die nach meiner Theorie gegebenen Erklärungen der elektrischen Vorgänge sorgfältig in eckige Klammern eingesperrt (wie ich es auch in andern Theilen des Werkes mit meinen Bemerkungen gehalten habe), so dafs die unbedingten Anhänger der Contacttheorie diese wenigen Sätze leicht überspringen können. Sie werden übrigens die Erfahrungen im Gebiete der chemischen Elektricität, welche sich zu einer erdrückend grofsen chaotischen Masse angehäuft hatten, sorgfältig und unparteiisch in

einer übersichtlichen Ordnung zusammengetragen finden. Unbefangene bitte ich, auch das Eingeklammerte zu lesen und zu prüfen. Gegründete Einwürfe werden mir willkommen sein, da sie zur endlichen Erforschung des wahren Verhältnisses beitragen. Eben so werde ich mit gröſstem Dank Berichtigungen anderer Theile des Werkes aufnehmen, es betreffe die Thatsachen, oder meine Ansichten darüber, um nach der Beendigung des Werkes in den Zusätzen zu demselben davon Gebrauch machen zu können. Aber bei der groſsen Arbeit, welche noch vor mir liegt, und mich mahnt, meine Kräfte und Zeit hierfür zusammenzuhalten, darf ich mich erst nach Vollendung des Ganzen in wissenschaftliche Discussionen einlassen, und dieses ist auch der Grund, warum ich auf KOPP's (*Pogg.* 54, 202) Bemerkungen über die Atomvolum-Theorie bis jetzt noch nicht die gebührende Antwort ertheilt habe.

Möge mein Handbuch das gründliche Studium der Chemie fördern, möge es den Lernenden und Gelehrten, den theoretischen und praktischen Chemikern den Nutzen gewähren, den ich beabsichtigte, und sie mir zu wissenschaftlichen Freunden gewinnen, so bin ich für die anhaltende Arbeit vieler Jahre auf das Schönste belohnt!

Der Verfasser.

Uebersicht der in dem Werke vorkommenden Abkürzungen.

Crell chem. J. bedeutet: Chemisches Journal von Dr. *Lorenz Crell.* Lemgo. 1778—1781. 6 Theile.
Crell N. Entd. bed.: Die neuesten Entdeckungen in der Chemie von Dr. *Lorenz Crell.* Leipzig. 1781—1784. 12 Theile.
Crell Ann. bed.: Chemische Annalen von Dr. *Lorenz v. Crell.* Helmst. u. Leipz. 1784—1804. 40 Bände.
Voigt N. Mag. bed.: Magazin für den neuesten Zustand der Naturkunde von *Joh. Heinr. Voigt.* Jena, Weimar. 1797—1806. 12 Bände.
Gren A. J. bed.: Journal der Physik von *F. A. C. Gren.* Halle u. Leipz. 1790—1794. 8 Bände.
Gren N. J. bed.: Neues Journal der Physik von *F. A. C. Gren.* Leipz. 1795—97. 4 Bände.
Gilb. bed.: Annalen der Physik; herausgegeben von *L. W. Gilbert.* Halle. 1799—1824. 76 Bände.
Pogg. bed.: Annalen der Physik und Chemie von *Poggendorff.* Leipz. 1824—1842. 55 Bände. Wird fortgesetzt.
Scher. J. bed.: Allgemeines Journal der Chemie; herausgegeben von Dr. *Al. Nic. Scherer.* Leipz. 1799—1803. 10 Bände.
Scher. N. Bl. bed.: Nordische Blätter für die Chemie von *Al. Nic. Scherer.* Halle. 1817. 1 Band.
Scher. N. Ann. bed.: Allgemeine Nordische Annalen für die Chemie von *Al. Nic. Scherer.* Petersburg. 1819—1822. 8 Bände.
A. Gehl. bed.: Neues allgemeines Journal der Chemie; herausgegeben von *A. F. Gehlen.* Berlin. 1803—1805. 6 Bände.
N. Gehl. bed.: Journal für die Chemie und Physik; herausgegeben von Dr. *A. F. Gehlen.* Berlin; und bedeutet auch: Journal für die Chemie, Physik und Mineralogie; herausgegeben von Dr. *A. F. Gehlen.* Berlin. 1806—1810. 9 Bände.
Schw. bed.: Journal für Chemie und Physik; herausgegeben von Dr. *J. S. C. Schweigger.* Nürnberg; Halle. 1811—1833. 69 Bände.
J. techn. Chem. bed.: Journal für technische und ökonomische Chemie von *O. L. Erdmann.* 1828—33. 18 Bände.
J. pr. Chem. bed.: Journal für praktische Chemie von *O. L. Erdmann,* bis 1836 mit *Schweigger-Seidel,* von 1839 an mit *R. F. Marchand.* 1834—42. 27 Bände. Wird fortgesetzt.
A. Tr. bed.: Journal der Pharmacie von *Joh. Barthol. Trommsdorff.* Leipz. 1794—1816. 25 Bände.
N. Tr. bed.: Neues Journal der Pharmacie von *Joh. Barthol. Trommsdorff.* Leipz. 1817—34. 27 Bände.
Taschenb. bed.: Taschenbuch für Scheidekünstler und Apotheker. Weimar. 1780—1829. 50 Bände.
Berl. Jahrb. bed.: Berlinisches Jahrbuch der Pharmacie. Berlin. 1795—1841. 45 Bände. Wird fortgesetzt.
Repert. bed.: Repertorium für die Pharmacie von *Buchner* (der erste Band von *Gehlen*). Erlangen. 1815—42. 76 Bände. Wird fortgesetzt.
Br. Arch. bed.: Archiv des Apothekervereins im nördl. Deutschland von *Rud. Brandes.* 1822—31. 39 Bände.
N. Br. Arch. bed.: Archiv der Pharmacie des Apothekervereins im nördlichen Teutschland von *Rud. Brandes.* Zweite Reihe. 1835—~~1842~~. 32 Bände. Wird fortgesetzt.
Mag. Pharm. bed.: Magazin der Pharmacie, zuerst von *Hänle,* dann von *Geiger* herausgegeben. Karlsruhe. 1823—31. 36 Bände.
Ann. Pharm. bed.: Annalen der Pharmacie; neben *Liebig* zeitweise zugleich von *Geiger, Brandes, Trommsdorff, Merk, Mohr,* seit 1838 von *Liebig* und *Wöhler* redigirt, und seit 1840 mit Band 33 unter dem

Titel: Annalen der Chemie und Pharmacie von *Friedrich Wöhler* und *Justus Liebig*. Im Ganzen von 1832 — 1842; 44 Bände. Wird fortgesetzt.

Kastn. Arch. bed.: Archiv für die gesammte Naturlehre von *K. W. G. Kastner*. Erlangen. Von 1830 an, mit dem 19ten Bande, unter dem Titel: Archiv für Chemie und Meteorologie von *K. W. G. Kastner*. Erlangen. Im Ganzen von 1824 — 1835. 27 Bände.

Zeitschr. Phys. Math. bed.: Zeitschrift für Physik und Mathematik von *Baumgartner* und *Ettingshausen*. Wien. 1826 — 31. 10 Bände.

Zeitschr. Phys. v. W. bed.: Zeitschrift für Physik und verwandte Wissenschaften von *Baumgarten* (seit 1837 von *Holger*). Wien. 1832 — 1840. 6 Bände. Wird fortgesetzt.

J. Phys. bed: Journal de physique, de chimie, d'histoire naturelle et des arts. Par *Rozier*, — *Delametherie*, — *Ducrotay de Blainville*. Paris. 1771 — 1823. 96 Bände.

Mem. d'Arcueil bed.: Mémoires de Physique et de Chimie de la société d'Arcueil. Paris. 1807 — 17. 3 Bände.

Ann. Chim. bed.: Annales de chimie, ou recueil de mémoires concernant la chimie et les arts qui en dépendent, et spécialement la pharmacie. Paris. 1789 — 1815. 96 Bände.

Ann. Chim. Phys. bed.: Annales de chimie et physique. Par M. M. *Gay-Lussac et Arago*. Paris. 1816 — 40. 75 Bände.

N. Ann. Chim. Phys. bed.: Annales de Chimie et Physique, par *Gay-Lussac*, *Arago*, *Dumas*, *Pelouze*, *Boussingault* et *Regnault*. Troisième Série. Paris. 1841 — 42. 6 Bände. Wird fortgesetzt.

J. Polyt. bed.: Journal de l'école polytechnique. Paris. 1797. 22 Hefte.

Ann. du Mus. bed.: Annales du Muséum d'histoire naturelle. Paris. 1802 — 1813. 20 Bände.

Mém. du Mus. bed.: Mémoires du Muséum d'histoire naturelle. Paris. 1815 — 32. 20 Bände.

N. Ann. du Mus. bed.: Nouvelles Annales du Musée d'histoire naturelle. 1832 — 35. 4 Bände.

Bibl. brit. bed.: Bibliothèque britannique. Sciences et Arts. Genève. 1796 — 1815. 60 Bände.

Bibl. univ. bed.: Bibliothèque universelle. Sciences et Arts. Genève. 1816 — 35. 60 Bände.

N. Bibl. univ. bed.: Bibliothèque universelle de Genève. Nouvelle Série. 1836 — 42. 42 Bände.

Bull. philom. bed.: Bulletin (und Nouveau Bulletin) des Sciences par la société philomatique de Paris.

J. Mines bed.: Journal des Mines. Paris. 1794 — 1815. 38 Bände.

Ann. Mines bed.: Annales des Mines. Paris. Première Série. 1816 — 26. 13 Bände. — Deuxième Série. 1827 — 30. 8 Bände. — Troisième Série. 1832 — 41. 20 Bände. — Quatrième Série. 1842. 2 Bände.

Bull. Pharm bed.: Bulletin de Pharmacie par *Cadet*, *Planche*, *Boullay* etc. Paris. 1809 — 14. 6 Bände.

J. Pharm. bed.: Journal de Pharmacie. 1815 — 42. 29 Bände. Wird fortgesetzt.

J. chim. med. bed.: Journal de chimie médicale, de pharmacie et de toxicologie. Paris. 1825 — 42. 18 Bände. Wird fortgesetzt.

Ann. Sc. nat. bed.: Annales des Sciences naturelles par *Audouin*, *Brogniart* et *Dumas*. 1824 — 33. 30 Bände. Wird fortgesetzt.

N. Ann. Sc. nat. Bot. bed.: Annales des Sciences naturelles etc. Seconde Série. Botanique. 1834 — 42. 18 Bände. Wird fortgesetzt.

N. Ann. Sc. nat. Zool. bed.: Annales des Sciences naturelles etc. Seconde Série. Zoologie. 1834 — 42. 18 Bände. Wird fortgesetzt.

Compt. rend. bed.: Comptes rendus hebdomadaires des Séances de l'Academie des Sciences. Paris. 1835 — 42. 15 Bände.

Phil. Trans. bed.: Philosophical Transactions (of the royal Society of London). London. 1665 — 1842. Wird fortgesetzt.

Phil. Mag. bed.: Philósophical Magazine and Journal; by *Tilloch* (and *Taylor*). London. 1798—1826. 68 Bände.

Ann. Phil. bed.: Annals of philosophy. London. Die ersten 16 Bände bis 1820 by *Thomas Thomson;* die folgenden 12 als New Series, by *Richard Phillips.* Im Ganzen von 1813 bis 1826. 28 Bände.

Phil. Mag. Ann. bed.: The Philosophical Magazine and Annals. By *Richard Taylor* and *Richard Phillips.* 1827—32. 11 Bände.

Phil. Mag. J. bed.: The London and Edinburgh philosophical Magazine and Journal of Science by *Brewster, Taylor* and *R. Phillips.* 1832—42. 20 Bände. Wird fortgesetzt.

Quart. J. of Sc. bed.: The quarterly Journal of Science, Literature and Art. London. 1816—27. 22 Bände

N. Quart. J. of Sc. bed.: The quarterly Journal of Science, Literature and Art. New Series. London. 1827—30. 7 Bände.

J. Roy. Inst. bed.: The Journal of the Royal Institution of Great Britain. London. 1830—31. $2^1/_2$ Bände.

Edinb. J. of Sc. bed.: The Edinburgh Journal of Science; by *David Brewster.* Edinburgh and London. 1824—29. 10 Bände.

Edinb. Phil. J. bed.: The Edinburgh philosophical Journal; by *Robert Jameson* (bis zu 1824 auch: by *David Brewster*). Edinburgh. 1819—1826. 14 Bände.

N. Edinb. phil. J. bed.: The Edinburgh New philosophical Journal by *Robert Jameson.* Edinburgh. 1826—42. 34 Bände. Wird fortgesetzt.

Sill. am. J. bed.: The American Journal of Science and Arts; by *Silliman.* Newhawen. 1819—42. 42 Bände. Wird fortgesetzt.

Brugn. Giorn. bed.: Giornale di fisica, chimica e storia naturale di *Luigi* (später di *Gaspari*) *Brugnatelli.* Pavia. 1808—26. 19 Bände.

Bibl. ital. bed.: Bibliotheca italiana. Milano. 1816—40. 100 Bände.

Bergman Opusc. bed.: *Torberni Bergman* Opuscula physica et chemica. Holm., Ups. et Aboae. 1779—90. 6 Bände.

Scheele Opusc. bed.: *Car. Guil. Scheele* Opuscula chemica et physica. Lips. 1788—1789. 2 Bände.

Klaproth Beitr. bed.: Beiträge zur chemischen Kenntniss der Mineralkörper von *M. H. Klaproth.* Berl. u. Stett. 1795—1815. 6 Bände.

Dalton System bed.: Ein neues System des chemischen Theils der Naturwissenschaft von *John Dalton;* übers. von *Fr. Wolff.* Berlin. 1812. 2 Bände.

Davy Elem. bed.: Elemente des chemischen Theils der Naturwissenschaft von *Humphry Davy;* übers. von *Fr. Wolff.* Berlin. 1814. 1 Band.

Gay-Lussac u. Thénard Recherch. bed.: Recherches physico-chimiques par *Gay-Lussac et Thénard.* Paris. 1811. 2 Bände.

Berzelius Jahresb. bed.: Jahresbericht über die Fortschritte der physischen Wissenschaften von *Jacob Berzelius.* Tübingen. 1822—42. 21 Bände.

Berzelius Lehrb. bed.: Lehrbuch der Chemie von *J. J. Berzelius.* Dritte Auflage. Dresden und Leipzig. 1833—41. 10 Bände.

Mitscherlich Lehrb. bed.: Lehrbuch der Chemie von *E. Mitscherlich.* Aufl. 2. Berlin. 1834—40. 2 Bände.

Graham Lehrb. bed.: *Thomas Graham's* Lehrbuch der Chemie, bearbeitet von *F. J. Otto.* Braunschweig. 1840—41. 2 Bände.

H. Rose Anal. Chem. bed.: Handbuch der analytischen Chemie von *Heinrich Rose.* Aufl. 4. Berlin. 1838. 2 Bände.

Dumas angew. Chem. bed.: Handbuch der angewandten Chemie von *J. Dumas;* übers. von *G. A.* und *Fr. Engelhart.* Nürnberg. 1830—37. Bis jetzt 5 Bände.

Alle Temperaturangaben sind nach dem *Celsius*'schen Thermometer.

Schriftsteller, deren Namen durch u. (nicht durch und) verbunden sind, haben ihre Untersuchungen gemeinschaftlich angestellt.

Zur Erläuterung der im Werke vorkommenden kleinen Tabellen diene die Tabelle über die Zusammensetzung des Stickoxyds (S. 790) als Beispiel:

	Berechnung.		*d*	*d*	*d*
a	*b*	*c*	H. Davy.	Dalton.	Berzelius.
N	14	46,67	42,3	42	46,754
2 O	16	53,33	57,7	58	53,246
NO^2	30	100,00	100,0	100	100,000

e	*f* Maafs.	*g* Sp. Gew.		*h* Maafs.	
Stickgas	1	0,9706	=	½	0,4853
Sauerstoffgas	1	1,1093	=	½	0,5546
Stickoxydgas	2	2,0799	=	1	1,0399

a. Die Bestandtheile des Stickoxyds sind Stickstoff und Sauerstoff, und es ist am Wahrscheinlichsten, anzunehmen, dass im Stickoxyd 1 Atom Sauerstoff mit 2 At. Sauerstoff vereinigt ist.

b. Alsdann lässt sich nach den bis jetzt bekannten Versuchen über die Gewichtsverhältnisse, nach welchen sich Stickstoff und Sauerstoff untereinander und mit anderen Stoffen vereinigen, das Atomgewicht des Stickstoffs auf 14 festsetzen, wenn das des Sauerstoffs zu 8 und das des Wasserstoffs zu 1 angenommen ist. — Da ferner das Atomgewicht eines zusammengesetzten Körpers erhalten wird durch Addition der Atomgewichte seiner Bestandtheile, so ist das Atomgewicht des Stickoxyds auf 30 ($= 14 + 2 . 8$) zu setzen.

c. Wenn 30 Th. Stickoxyd enthalten 14 Stickstoff und 16 Sauerstoff, so enthalten 100 Th. Stickoxyd 46,67 Stickstoff und 53,33 Sauerstoff.

d. d. d. Die hier angeführten Analysen verschiedener Chemiker, auf 100 berechnet, dienen einerseits, um die Richtigkeit der unter gewissen stöchiometrischen Voraussetzungen durch Rechnung gefundenen Zusammensetzung in *c* zu bestätigen, theils erhalten sie umgekehrt von diesem berechneten Erfunde ihre Bestätigung, und die Angabe von *Berzelius* erscheint richtiger, als die von *Davy* u. *Dalton*.

e. Bei elastisch-flüssigen Substanzen zeigt sich auch eine grofse Einfachheit und Gesetzmäfsigkeit, wenn man ihre Verbindungen nach ihrem Volumverhältnisse betrachtet (S. 65 — 68).

f. Und zwar verbindet sich hier genau 1 Maafs Stickgas mit 1 Maafs Sauerstoffgas zu 2 Maafs Stickoxydgas, also ohne Verdichtung.

g. Kennt man das specifische Gewicht des Sauerstoffgases und Stickgases, so lässt sich hieraus das spec. Gewicht des Stickoxydgases berechnen. Da man nun weifs, dass, wenn ein gegebenes Maafs atmosphärische Luft 1,0000 Gran wiegt, ein gleiches Maafs Stickgas 0,9706 Gran, und ein gleiches Maafs Sauerstoffgas 1,1092 Gran wiegt, und dass 1 Maafs Stickgas mit 1 Maafs Sauerstoffgas 2 Maafse Stickoxydgas bildet, so müssen 2 Maafse Stickoxydgas so viel wiegen, wie 1 Maafs Stickgas + 1 Maafs Sauerstoffgas $= 0,9706 + 1,1093 = 2,0799$.

h. Da hiernach in 1 Maafs Stickoxydgas ½ Maafs Stickgas und ½ Maafs Sauerstoffgas enthalten ist, so erhält man durch Addition des halben spec. Gewichts des Stickgases mit dem halben spec. Gew. des Sauerstoffgases das spec. Gew. des Stickoxydgases; $\frac{0,9706}{2} + \frac{1,1093}{2} = 1,0399$.

Die Zersetzungen der Körper sind theils durch Schemata, theils durch Formeln deutlich gemacht. Erstere erklären sich von selbst. Um sich letztere verständlicher zu machen, wofür, wenn sie gröfser sind, der blofse Ueberblick ungenügend ist, gibt es folgende Mittel:

1) Man wandelt die Formel in ein Schema um, indem man *a* die im

ersten Theil der Formel gegebenen Stoffe in der angegebenen Atomzahl schicklich einander gegenüber stellt, und die verbundenen Stoffe durch punctirte Linien vereinigt; und indem man *b* dem zweiten Theil der Formel gemäfs die neu entstandenen Verbindungen durch Striche andeutet.

Als Beispiel diene die Zersetzung des chlorsauren Kali's durch Vitriolöl in zweifach schwefelsaures, in überchlorsaures Kali und in Chloroxydgas. $3(KO, ClO^5) + 4SO^3 = 2(KO, 2SO^3) + KO, ClO^7 + 2ClO^4$.

a	*b*
$2SO^3$ KO . . . 00000 Cl	$2SO^3$ — KO 0 0000 Cl
$2SO^3$ KO . . . 00000 Cl	$2SO^3$ — KO 0 0000 Cl
KO . . . 00000 Cl	KO 0 0000 Cl

Diese Methode ist die umständlichste, aber anschaulichste.

2) a. Man summirt die Bestandtheile einer jeden Hälfte der Formel und überzeugt sich, dass beide Summen gleich sind:

		K	O	Cl	S
Erste Hälfte:	$3(KO, ClO^5)$	3	18	3	
	$4SO^3$		12		4
		3	30	3	4
Zweite Hälfte:	$2(KO, 2SO^3)$	2	14		4
	KO, ClO^7	1	8	1	
	$2ClO^4$		8	2	
		3	30	3	4

b. Oder man summirt blofs die Bestandtheile der ersten Hälfte der Formel und zieht von dieser Summe die Bestandtheile der Zersetzungsproducte einzeln ab:

		K	O	Cl	S
$3(KO, ClO^5) + 4SO^3$	=	3	30	3	4
$-\ 2(KO, 2SO^3)$		2	14		4
	=	1	16	3	
$-\ KO, ClO^7$		1	8	1	
$= 2ClO^4$			8	2	

Maafse und Gewichte.

Nach dem neufranzösischen Maafs- und Gewicht-System ist 1 *Meter* der zehnmillionste Theil des Abstandes des Nordpols vom Aequator, oder eines halben Meridians. Es wird in zehntel, hunderttel und tausendtel Meter, oder in *Deci-*, *Centi-* und *Milli-Meter* abgetheilt.

1 Meter ist = 0,513074 französ. Toisen, = 3 pariser Fufs und 11,1 Linien, = 36,94128 pariser Zoll, = 39,37079 englische Zoll. — 1 französ. Fufs hat 0,32484, ein englischer 0,3047946 und ein schwedischer 0,296867 Meter.

Der Meter im Würfel: = 1 *Cubikmeter* = 1 *Stère* = 1000 Liter = 1000000 Cubik-Centimeter.

Der Decimeter im Würfel = 1 *Cubik-Decimeter* = 1 *Liter* = 1000 Cubik-Centimeter.

Der Centimeter im Würfel = 1 *Cubik-Centimeter.*

1 *Gallon* englisch ist = 4,543 Liter.

1 Cubik-Centimeter Wasser wiegt bei + 4°, als dem Puncte seiner gröfsten Dichtigkeit, 1 *Gramm;* also wiegt 1 Liter Wasser bei + 4° 1000 Gramm (ungefähr 2 Pfund), und 1 Stère Wasser wiegt 1000000 Gramm (= 1000 Kilogramm).

10000 Gramm = 1 *Myriagramm;* 1000 Gramm = 1 *Kilogramm;* 100 Gramm = 1 *Hektogramm;* 10 Gramm = 1 *Dekagramm;* 0,1 Gramm = 1 *Decigramm;* 0,01 Gramm = 1 *Centigramm;* 0,001 Gramm = 1 *Milligramm.*

1 Gramm ist = 18,82715 franz. Grän poids de marc (72 Grän machen 1 Drachme); = 16,091022755 Gran Nürnb. Gew.; = 281,01569 Richtpfennigtheilchen Kölnisch Markgewicht (65536 Richtpfennigtheilchen machen 8 Unzen oder 1 Mark); = 0,56475 Dram engl. Avoir du poids (16 Dram's machen 1 Unze, 16 Unzen 1 Pfund); = 15,44242 Grän engl. troy imperial (480 Grän machen 1 Unze, 12 Unzen 1 Pfund); = 0,23505 Solotnik, russisches Gewicht (3 Solotnik machen 1 Loth, 32 Loth 1 Pfund); = 22,54086 Doli (96 Doli machen 1 Solotnik, 288 machen 1 Loth und 9216 machen 1 russisches Pfund).

1 Pariser Cubikzoll Wasser bei + 4° wiegt 19,836 Gramm = 319,4 Gran Nürnberger Gewicht; — 1 rheinländischer Cubikzoll Wasser wiegt 17,891 Gramm = 288,1 Nürnb.; — 1 engl. Cubikzoll Wasser wiegt 16,381 Gramm = 264,5 Nürnberger Gewicht.

1 Medicinalpfund (zu 12 Unzen) wiegt Gramme: Oesterreich = 420,009 Gramm; — Holland = 374,96 Gramm; — England, Troygewicht = 372,9986 Gramm; — Baiern = 360 Gramm; — Nürnberg = 357,66391 Gramm; — Hannover = 357,56686 Gramm; — Schweden = 356,22687 Gramm; — Preufsen = 350,78348 Gramm.

Aräometer für Flüssigkeiten, schwerer als Wasser.

Gr.	Beck.	Baumé. a	Baumé. b	Gr.	Beck.	Baumé. a	Baumé. b	Gr.	Beck.	Baumé. a	Baumé. b
1	1,0059	1,008	1,007	26	1,1806	1,220	1,215	51	1,4286	1,546	1,531
2	1,0119	1,015	1,014	27	1,1888	1,230	1,225	52	1,4407	1,563	1,546
3	1,0180	1,022	1,020	28	1,1972	1,241	1,235	53	1,4530	1,580	1,562
4	1,0241	1,029	1,028	29	1,2057	1,252	1,245	54	1,4655	1,598	1,578
5	1,0303	1,036	1,034	30	1,2143	1,263	1,256	55	1,4783	1,616	1,596
6	1,0366	1,043	1,041	31	1,2230	1,274	1,267	56	1,4912	1,634	1,615
7	1,0429	1,051	1,049	32	1,2319	1,285	1,278	57	1,5044	1,653	1,634
8	1,0494	1,059	1,057	33	1,2409	1,296	1,289	58	1,5179	1,672	1,653
9	1,0559	1,067	1,064	34	1,2500	1,308	1,300	59	1,5315	1,691	1,671
10	1,0625	1,075	1,072	35	1,2593	1,320	1,312	60	1,5454	1,711	1,690
11	1,0692	1,083	1,080	36	1,2687	1,332	1,324	61	1,5596	1,732	1,709
12	1,0759	1,091	1,088	37	1,2782	1,345	1,337	62	1,5741	1,753	1,729
13	1,0828	1,099	1,096	38	1,2879	1,358	1,349	63	1,5888	1,775	1,750
14	1,0897	1,107	1,104	39	1,2977	1.371	1,361	64	1,6038	1,797	1,771
15	1,0968	1,116	1,113	40	1,3077	1,384	1,375	65	1,6190	1,819	1,793
16	1,1039	1,125	1,121	41	1,3178	1,397	1,388	66	1,6346	1,842	1,815
17	1,1111	1,134	1,130	42	1,3281	1,410	1,401	67	1,6505	1,866	1,839
18	1,1184	1,145	1,138	43	1,3386	1,424	1,414	68	1,6667	1,891	1,864
19	1,1258	1,152	1,147	44	1,3492	1,438	1,428	69	1,6832	1,916	1,885
20	1,1333	1,161	1,157	45	1,3600	1,453	1,442	70	1,7000	1,942	1,909
21	1,1409	1,170	1,166	46	1,3710	1,468	1,456	71		1,968	1,935
22	1,1486	1,180	1,176	47	1,3821	1,483	1,470	72		1,995	1,960
23	1,1565	1,190	1,185	48	1,3934	1,498	1,485	73		2,023	
24	1,1644	1,200	1,195	49	1,4050	1,514	1,500	74		2,052	
25	1,1724	1,210	1,205	50	1,4167	1,530	1,515	75		2,081	

Die Skalen von Beck, Cartier, b und Baumé, b sind aus Graham's (*Lehrbuch* 1, 158) genommen; die von Cartier, a und von Baumé, a, bei welchen das spec. Gewicht des Wassers bei 12,5° = 1,000 angenommen ist, und die Skale des Gay-Lussac'schen Alkoholometers aus Maroseau's Abhandlung (*J. Pharm.* 16, 482).

Aräometer für Flüssigkeiten, leichter als Wasser.

		Cartier					Cartier		
Gr.	Beck	a	b	Baumé	Gr.	Beck	a	b	Baumé
70	0,7083				35	0,8292	0,840	0,845	0,849
69	0,7112				34	0,8333	0,845	0,850	0,854
68	0,7142				33	0,8374	0,851	0,855	0,859
67	0,7173				32	0,8415	0,856	0,861	0,864
66	0,7203				31	0,8457	0,862	0,866	0,869
65	0,7234				30	0,8500	0,867	0,872	0,875
64	0,7265				29	0,8542	0,872	0,878	0,881
63	0,7296				28	0,8585	0,879	0,883	0,886
62	0,7328				27	0,8629	0,885	0,889	0,892
61	0,7359				26	0,8673	0,891	0,895	0,897
60	0,7391	»	»	0,744	25	0,8717	0,897	0,901	0,903
59	0,7423				24	0,8762	0,903	0,907	0,909
58	0,7456				23	0,8808	0,909	0,914	0,915
57	0,7489				22	0,8854	0,916	0,921	0,921
56	0,7522				21	0,8900	0,922	0,927	0,927
55	0,7556	»	»	0,763	20	0,8947	0,929	0,934	0,933
54	0,7589				19	0,8994	0,935	0,941	0,939
53	0,7623				18	0,9042	0,942	0,948	0,946
52	0,7658				17	0,9090	0,949	0,955	0,952
51	0,7692				16	0,9139	0,956	0,962	0,959
50	0,7727	»	»	0,784	15	0,9189	0,963	0,969	0,965
49	0,7763	»	»	0,788	14	0,9239	0,970	0,976	0,972
48	0,7799	»	»	0,792	13	0,9289	0,977	»	0,979
47	0,7834	»	»	0,795	12	0,9340	0,985	»	0,986
46	0,7871	»	»	0,799	11	0,9392	0,992	»	0,992
45	0,7907	»	»	0,803	10	0,9444	1,000	»	1,000
44	0,7944	0,794	»	0,807	9	0,9497			
43	0,7981	0,799	»	0,811	8	0,9550			
42	0,8018	0,804	»	0,816	7	0,9604			
41	0,8061	0,809	»	0,820	6	0,9659			
40	0,8095	0,814	»	0,824	5	0,9714			
39	0,8133	0,819	0,824	0,829	4	0,9770			
38	0,8173	0,825	0,829	0,834	3	0,9826			
37	0,8212	0,830	0,834	0,839	2	0,9883			
36	0,8252	0,835	0,839	0,844	1	0,9941			

Alkoholometer von Gay-Lussac *(Alcoomètre), bei 15°.*

Grad.	Sp. Gew.	Gr.	Sp. Gew.	Gr.	Sp. Gew.	Gr.	Sp. Gew.
100	0,795	75	0,879	50	0,936	25	0,971
99	0,800	74	0,881	49	0,938	24	0,972
98	0,805	73	0,884	48	0,940	23	0,973
97	0,810	72	0,886	47	0,941	22	0,974
96	0,814	71	0,888	46	0,943	21	0,975
95	0,818	70	0,891	45	0,945	20	0,976
94	0,822	69	0.893	44	0,946	19	0,977
93	0,826	68	0,896	43	0,948	18	0,978
92	0,829	67	0,899	42	0,949	17	0,979
91	0,832	66	0,902	41	0,951	16	0,980
90	0,835	65	0,904	40	0,953	15	0,981
89	0,838	64	0,906	39	0,954	14	0,982
88	0,842	63	0,909	38	0,956	13	0,983
87	0,845	62	0,911	37	0,957	12	0,984
86	0,848	61	0,913	36	0,959	11	0,986
85	0,851	60	0,915	35	0,960	10	0,987
84	0,854	59	0,918	34	0,962	9	0,988
83	0,857	58	0,920	33	0,963	8	0,989
82	0,860	57	0,922	32	0,964	7	0,990
81	0,863	56	0,924	31	0,965	6	0,992
80	0,865	55	0,926	30	0,966	5	0,993
79	0,868	54	0,928	29	0,967	4	0,994
78	0,871	53	0,930	28	0,968	3	0,996
77	0,874	52	0,932	27	0,969	2	0,997
76	0,876	51	0,934	26	0,970	1	0,999

Beschreibung der vier Tafeln.

Tafel I. u. II. *Krystalle.*

1. *Regelmäfsiges System.* — a. *Homoedrisches.* Fig. 1—12.
b. *Hemiedrisches.* — *α.* Des Tetraeders. Fig. 13—17. — *β.* Des Pentagonaldodekaeders. Fig. 18—20.

2. *Quadratisches* oder *viergliedriges System.* — a. *Homoedrisches.* Fig. 21—39.
21 u. 22: Anatas; — 23 u. 29: Zirkon; — 24, 27 u. 33: Gelbbleierz; — 25 u. 26: gewässertes Einfach-Cyan-Eisenkalium; — 28 u. 39: Vesuvian; — 30: einfach phosphorsaures oder arsensaures Kali; — 31: schwefel-, selen- oder chrom-saures Silberoxyd-Ammoniak; — 32: Apophyllit; — 34: Cyan-Quecksilber; — 35: Nickelspeise; — 36: schwefel- oder selen-saures Zink- oder Nickel-Oxyd; — 38: Kalomel.
b. *Hemiedrisches.* Fig. 40. — Parasulfat-Ammon.

3. *Zwei- und zwei-gliedriges System.* Fig. 41—80.
41—44: Schwefel; — 45: Brechweinstein; — 46: Iod; — 47 u. 48: schwefelsaures Bleioxyd; — 49: schwefelsaurer Baryt; — 50: salpetersaures Silberoxyd; — 51 u. 52: salzsaurer Baryt; — 53: überchlorsaures oder übermangansaures Ammoniak oder Kali; — 54—58: Salpeter; — 59: schwefel- oder selen-saures Silberoxyd oder Natron und übermangansaurer Baryt; — 60: Cubebencampher; — 61—63: einfach phosphorsaures Natron, Xsystem 1; — 64: einfach phosphorsaures oder arsensaures Natron, System 2; — 65: Morphin; — 66: unterschwefelsaures Silberoxyd; — 67 u. 68: honigsteinsaures Ammoniak; — 69: zweifach kohlensaures Ammoniak; — 70: Einfach-Chlorquecksilber; — 71 u. 72: Bittersalz; — 73: schwefelsaures Zink- oder Nickel-Oxyd; — 74: Indigblau; — 75: Chlor-Quecksilber-Kupfer-Kalium; — 76 u. 77: einfach schwefelsaures Ammoniak, oder einfach schwefel- oder selen- oder chrom- oder mangan-saures Kali; — 78: kleesaures Ammoniak; — 79: Citronsäure; — 80: Seignettesalz.

4. *Zwei- und ein-gliedriges System.* — a. *Die Basis ist auf die stumpfe Seitenkante der rhombischen Säule schief geneigt.* Fig. 81—100.
81 u. 87: Vierfach gewässertes Iodnatrium, Bromnatrium oder Chlornatrium; — 82: Chondrodit; — 83: chlorsaures Kali; — 84: schwefelsaures Bittererde-Kali; — 85: schwefelsaures Nickeloxyd-Kali; — 86: chromsaures Ammoniak; — 88: übermangansaures Silberoxyd; — 89: pyrophosphorsaures Natron; — 90: zweifach kohlensaures Kali.

b. *Die scharfe Seitenkante der rhombischen Säule macht mit der Basis einen schiefen Winkel.* Fig. 101—116.
91 u. 92: Augit; — 93—95: halb phosphor- oder arsen-saures Ammoniak; — 96—100: halb phosphor- oder arsen-saures Natron; — 101 u. 102: phosphor- oder arsen-saures Natron-Ammoniak; — 103—105: Borax; — 106: Bleizucker; — 107 u. 108: phosphor- oder arsensaures Natron-Kali; — 109: Weinsäure; — 110: essigsaures Kupferoxyd; — 111: schwefelsaures Eisen- oder Kobalt-Oxydul; — 112: essigsaures Zinkoxyd; — 113: essigsaures Natron; — 114: zehnfach gewässertes kohlensaures Natron; — 115: gewässertes Cyan-Eisennatrium; — 116: gewässerte kohlensaure Bittererde.

c. *Ein- und zwei-gliedriges System.* Fig. 117—119.
117: Kleesäure; — 118: chromsaures Natron; — 119: schwefelsaures Natron.

5. *Mitscherlich's System.* Fig. 120: unterschwefligsaurer Kalk.

6. *Ein- und ein-gliedriges System.* Fig. 121—130.
121—123: Kupfervitriol; — 124 u. 125: Axinit; — 126: Gallussäure: — 127: bernsteinsaures Ammoniak; — 128: bernsteinsaures Natron; — 129: Boraxsäure; — 130: Alkargen.

7. *Drei- und ein-axiges System.*

a. *Sechsgliedriges System.* Fig. 131—140.
131: Quarz; — 132 u. 135: Sapphir; — 133: unterschwefelsaurer Strontian; — 134 u. 136: Smaragd; — 137—140: Kalkspath.

b. *Drei- und drei-gliedriges* oder *rhomboedrisches System.*

α. *Die Formen gehen von einem stumpfen Rhomboeder aus.* Fig. 141—150.
141—143 und 145—150: Kalkspath; — 144: einfach unterschwefelsaures Bleioxyd.

β. *Die Formen gehen von einem spitzen Rhomboeder aus.* Fig. 151—160.
151, 153, 155, 156 u. 157: Eisenglanz; — 152 u. 154: Kalkspath; — 158: Chromoxyd; — 159: Rothgiltigerz; — 160: Zinnober.

Tafel III.

Schemata der chemischen Zersetzungen.

Die punctirten Linien zeigen die aufgehobenen Verbindungen an, die ausgezogenen Linien die neugebildeten.

Tafel IV.

Apparate.

1. Elektrochemische Apparate und Darstellungen. App. 1—33.
25: Daniell's constante Batterie (S. 373).
26: Grove's Batterie (S. 374).
27: Trog- oder Zellen-Apparat (S. 377).
28 u. 29: Faraday's Voltameter (S. 385).
31 u. 32: Faraday's Batterie (S. 376).

2. Gewöhnliche chemische Apparate. App. 34—52.
34: Bereitung von Sauerstoffgas mit Braunstein und Vitriolöl.
35: Bereitung von Sauerstoffgas mit Braunstein; von schwefligsaurem Gas mit Braunstein und Schwefel.
36: Träufelflasche.
37: Bereitung von Sauerstoffgas mit Braunstein; von Kohlenoxydgas mit Kohle und Kreide.
38: Gashalter (S. 479).
39, a u. 39, b: Aspirator von Brunner (S. 490).
40 u. 41: Gasentwicklungsflasche mit Gasentwicklungsröhre.
42: Bereitung von Wasserstoffgas aus Wasserdampf und glühendem Eisen.
43: Gasentwicklungsflasche mit Flasche c zum Waschen des Gases mit Wasser.
44: Gasentwicklungsglocke von Mohr (S. 544).
45: Bereitung der tropfbaren schwefligen Säure (S. 610).
46: Darstellung des Schwefelkohlenstoffs nach Gmelin; — 47: nach Pleischl; — 48: nach Brunner; — 49: nach Schrötter (S. 638 —639).
50: Woulfescher Apparat zur Darstellung von wässriger Salzsäure, wässrigem Ammoniak u. s. w. (S. 742).
51: Apparat zum Destilliren im Kleinen; die Röhre b ist, von b abwärts, mit Fliefspapier oder Leinen umgeben, welches mittelst der bei b befindlichen Träufelflasche (App. 36) feucht erhalten wird.
52: Darstellung von Chlorphosphor, Chlorantimon, Chlorzinn u. s. w. (S. 748).

Inhalt des ersten Bandes.

Einleitung.

Die Chemie ist ein Theil der Naturwissenschaft.

Die Naturwissenschaft beschäftigt sich mit sämmtlichen den Sinnen sich darbietenden Gegenständen, ihren Eigenschaften und Veränderungen, sofern diese nicht durch die menschliche Seele hervorgebracht werden.

Einige Zweige der Naturwissenschaft betrachten die einzelnen Körperclassen in ihrer Ruhe, ihrer Lage, Gröfse, Form, Structur und ihren übrigen physikalischen Eigenschaften nach; z. B. Astrognosie, Geognosie, Mineralogie, Botanik, Zoologie, Pflanzen- und Thier-Anatomie. — Andere Zweige betrachten die Veränderungen, welche einzelne Körperclassen erleiden, diese Veränderungen seyen hervorgebracht, durch welche Ursache sie wollen; z. B. Astronomie, Geologie, Pflanzen- und Thier-Physiologie, Nosologie, Therapie. — Die Physik und Chemie endlich betrachten diese Veränderungen der Körper nicht nach den verschiedenen Classen, denen diese angehören, sondern nach ihren verschiedenen Ursachen. Sämmtliche Veränderungen der Körperwelt lassen sich von folgenden Ursachen, *Kräften,* ableiten:

I. *Abstofsungskraft, Repulsion,* die sich theils als Undurchdringlichkeit, theils als Ausdehnungskraft der Materie äufsert.

II. *Anziehungskraft, Attraction.* Diese ist:

1. *Mechanische Anziehungskraft,* durch welche die Körper genähert werden ohne Aenderung ihrer Eigenschaften, die räumlichen ausgenommen; und zwar:

   a. *Schwerkraft, Gravitation,* oder Anziehung in die Ferne und zwischen gröfsern Massen;

   b. *Cohäsion,* oder Anziehung zwischen homogenen Körpern und nur in unmessbar kleinen Entfernungen;

   c. *Adhäsion,* oder Anziehung zwischen heterogenen Körpern, und nur in unmessbar kleinen Entfernungen, deren Erfolg Bildung eines ungleichartigen Ganzen ist.

2. *Chemische Anziehungskraft, Affinität,* oder Anziehung zwischen heterogenen Körpern, und nur in unmessbar kleinen Entfernungen, deren Erfolg Bildung eines gleichartigen Ganzen ist.

III. *Lebenskraft,* oder diejenige Kraft, welche die vorzüglichsten Veränderungen in den lebenden organischen Körpern hervorbringt.

Sämmtliche durch die mechanische Anziehungskraft bewirkte Veränderungen der Körper gehören in das Gebiet der Physik; die Pflanzen- und Thier-Physiologie beschäftigt sich mit den durch die Lebenskraft bewirkten Erscheinungen.

Der Gegenstand der Chemie sind bloſs diejenigen Veränderungen der Körper, welche durch die Affinität bewirkt werden. Da diese Veränderungen bestehen: 1) in Verbindungen ungleichartiger Materien zu einem gleichartigen Ganzen, und 2) in zuweilen damit verbundenen Abscheidungen ungleichartiger Stoffe aus gleichartigen Ganzen, so läſst sich die Chemie definiren als die Lehre von den Verbindungen ungleichartiger Körper zu gleichartigen Ganzen, und von den Abscheidungen ungleichartiger Stoffe aus gleichartigen Ganzen. Daher die Namen der Chemie: *Mischungskunde* und *Scheidekunst.*

Dieser angegebene Umfang der Chemie wird noch durch Folgendes erweitert.

1. Durch eine kurze Betrachtung der Cohäsion und der Adhäsion.

2. Durch die Aufzählung sämmtlicher physischen Eigenschaften der einfachen Stoffe und ihrer durch Affinität bewirkten Verbindungen, vorzüglich derjenigen, die nicht der Mineralogie angehören.

Verringert wird ihr Umfang dadurch, dass die Verhältnisse der unwägbaren Stoffe weniger ausführlich abgehandelt werden, da sie einen vorzüglichen Gegenstand der Physik ausmachen.

Die Chemie, als eine für sich bestehende Wissenschaft betrachtet, die das Ganze des chemischen Wissens umfasst, und die die chemischen Besonderheiten der verschiedenen Stoffe ohne Berücksichtigung einer auſserhalb der Wissenschaft selbst liegenden Anwendung angiebt, führt den Namen der *reinen, theoretischen, philosophischen Chemie.* Insofern einzelne Theile derselben dienen, andere Wissenschaften aufzuhellen, so erhalten diese einzelnen Theile den Namen der *physichen, mineralogischen, physiologischen, medicinischen, ökonomischen Chemie* u. s. w.

Die Chemie ist nicht bloſs eine *Wissenschaft,* sondern auch eine *Kunst.* Denn sie hat nicht bloſs zu lehren, welche Verbindungen heterogener Körper zu homogenen Ganzen und welche Trennungen letzterer möglich sind, sondern auch,

welche Regeln man zu befolgen, welche mechanische Mittel man anzuwenden habe, um diese chemischen Verbindungen und Trennungen hervorzubringen. Dieses ist die *praktische Chemie.* Ist der Zweck derselben die Vereinigung mehrerer Körper zu einem gemeinschaftlichen Ganzen, so entspringt die *synthetische;* ist er die Erforschung der Bestandtheile zusammengesetzter Körper ihrer Natur und Menge nach, so entspringt die *analytische Chemie,* von welcher die *Probierkunst* oder *Docimasie,* welche es mit der Erforschung der geschätzteren Metalle in ihren verschiedenen Verbindungen zu thun hat, einen Theil ausmacht.

Unter *angewandter Chemie* versteht man die Anleitung zur Darstellung aller der Gegenstände, deren wir im gemeinen Leben bedürfen, sofern dieselbe auf chemischen Grundsätzen beruht. Sind diese Gegenstände Arzneikörper, so ist dieses die *pharmaceutische;* betreffen sie die Künste und Gewerbe, die *technische Chemie.* Letztere zerfällt wieder nach den verschiedenen Stoffen, die sie bearbeitet, vorzüglich in folgende Zweige: *Metallurgie,* Gewinnung der Metalle; *Lithurgie* oder *Steinchemie; Hyalurgie* oder *Glaschemie; Phlogurgie,* Chemie der brennbaren Körper; *Halurgie* oder Chemie der Salze, Säuren und Alkalien; *Chromurgie* oder *Farbenchemie; Zymotechnie* oder *Gährungschemie* u. s. w.

Geschichtlicher Ueberblick.

Keine Wissenschaft machte in den frühern Zeiten so langsame, und in den neuesten so rasche Fortschritte, wie die Chemie. Bis zum Ende des 17ten Jahrhunderts kannte man nur einzelne chemische Thatsachen, wie sie zur Anstellung metallurgischer und anderer technisch chemischer Arbeiten, oder zur Darstellung der Arzneimittel nöthig waren, oder wie sie zufällig bei dem fruchtlosen Suchen der Alchemisten nach dem Stein der Weisen, nach Metallverwandlung u. s. w. entdeckt wurden. Die Aneinanderreihung dieser Thatsachen zu einem systematischen Ganzen gelang zuerst Becher und Stahl am Ende des siebenzehnten, und vollständiger Lavoisier am Ende des achtzehnten Jahrhunderts.

Unter den ältern Völkern scheinen die Aegypter die meisten chemischen Kenntnisse besessen zu haben. Sie bereiteten Salmiak, Natron, Kochsalz, Vitriol, Glas, Schmelz, Ziegel, bemalte Töpferwaare, verschiedene Metalle und Metallgemische, Seife, Bier, Essig, verschiedene Arzneimittel, verschiedene Farben, kannten das Verfahren, Seide durch Beizmittel dauerhaft zu färben und Leichname vor Verwesung zu bewahren. Die Kenntnisse der Aegypter verbreiteten sich über andere

Völkerschaften, besonders über die Juden und Griechen. Ob die Chinesen, welche schon seit sehr langer Zeit die Bereitung des Schwefels, Salpeters, Schiefspulvers, Boraxes, Alauns, Porcellans, Grünspans, Papiers, so wie die Färberei und die Darstellung verschiedener Metallgemische kennen, diese Kenntnisse zum Theil von den Aegyptern erhalten haben, ist sehr zweifelhaft.

Die Griechen suchten die Geheimnisse der Natur weniger durch genaue Beobachtungen, als durch Speculationen aufzuhellen. Uebrigens zeugt die Aufstellung der vier Elemente (Feuer, Luft, Wasser, Erde) durch Anaximander und andere griechiche Philosophen von einer richtigen Auffassung der vier Hauptzustände, in welchen sich die Materien darbieten. Weniger der Natur entsprechend ist die von Aristoteles und Andern angenommene Meinung, als sey die Materie identisch, und stelle sich nur wegen der verschiedenen Form ihrer kleinsten Theile verschieden dar. Die Römer schöpften ihre chemischen Kenntnisse, so wie die übrigen, von den Griechen, ohne sie im geringsten zu erweitern. Mit der Völkerwanderung und dem Umsturze des Römischen Reichs trat Unterbrechung alles wissenschaftlichen Treibens in Europa ein.

Dagegen erhielten die Wissenschaften, und vorzüglich die Chemie, vom siebenten bis zum elften Jahrhundert bei den Arabern, welche sich über Nordafrica und Spanien verbreitet hatten, Schutz und Pflege. Ihre chemischen Untersuchungen waren vorzüglich auf die Bereitung von Arzneien und auf Umwandlung unedler Metalle in edle gerichtet. Sie suchten Substanzen, wie den Stein der Weisen, darzustellen, welcher dem unedlen Metalle seine Unvollkommenheiten, Krankheiten benehme, und es dadurch in ein edles verwandle; sie glaubten, dass eine solche oder ähnliche Substanz auch kranke Menschen gesund oder gar unsterblich machen müsse. Sie legten also den Grund zur *Alchemie*. Geber, einer ihrer ersten Chemiker, kannte im achten Jahrhundert schon die Schwefelmilch, die Salpetersäure, das Königswasser, die Goldauflösung, den Silbersalpeter, den Quecksilbersublimat, das rothe Quecksilberoxyd, das Frischen der Glätte u. s. w. Albukasis beschrieb am Ende des 12ten Jahrhunderts unsere heutige Branntweinblase, so wie die Destillation des Essigs und des Weins. Die noch gebräuchlichen Wörter: *Alkali, Alkohol, Aludel* u. s. w. stammen von den Arabern her.

Die Kreuzzüge dienten, die chemischen Kenntnisse und Ansichten der Araber nach Europa überzuführen, wo, bei der mystischen Richtung jenes Zeitalters, besonders die Lehre von der Metallverwandlung ungemeinen Eingang fand, und theils Alchemisten erweckte, welche eben so mühselige als fruchtlose Versuche anstellten, aus unedlen Metallen Gold zu erhalten, theils Betrüger, welche von der Leichtgläubigkeit Anderer Nutzen zogen. Dieses alchemistische Treiben dauerte in Europa vom 13ten bis zum 17ten Jahrhundert, und wenn es gleich seinen vorgesetzten Zweck nicht erreichen konnte, so diente es doch zur Auffindung einer Menge neuer Thatsachen, welche ohne diesen Durst nach Gold vielleicht noch länger verborgen geblieben wären. Zu den berühmteren Alchemisten gehören: Arnold de Villa nova im 13ten, Raimund Lullius im 14ten, Basilius Valentinus (der Entdecker vieler Antimonverbindungen, so wie des Ammoniaks) im 15ten, Paracelsus (der erste öffentliche Lehrer der Chemie, welcher viele chemisch erzeugte starkwirkende Arzneien, besonders Quecksilberpräparate einführte) im 16ten, van Helmont (welcher jedoch schon geistreiche Ansichten darlegte, und zuerst verschiedene luftartige Substanzen, unter dem Namen *Gas* von der eigentlichen Luft unterschied) und Libavius im 17ten Jahrhundert.

Dieser vorherrschenden alchemistischen Richtung ungeachtet standen in dieser Zeit mehrere Männer auf, welche theils auf wissenschaftliche Forschung drangen, wie Roger Bacon und Albertus Magnus im 13ten Jahrhundert, theils die Täuschungen und Betrügereien der Alchemisten aufdeckten, wie Kircher, Conring, Guibert, Gassendi und Keppler,

theils wissenschaftliche Werke lieferten, wie Georg Agricola (*de re metallica 1546*), Lazarus Erker (*Aula subterranea 1574*) und mehrere Andere.

Gegen das Ende des siebenzehnten Jahrhunderts erhielt die Chemie durch Newton's Untersuchungen über Anziehung und Licht, durch Torricelli's, Guerike's und Boyle's Versuche mit dem luftleeren Raume eine vorher nicht geahnte Erweiterung. Um dieselbe Zeit wurden durch Glauber verschiedene Salze, durch Brandt und Kunkel der Phosphor, durch letzteren die Salpeternaphta und verschiedene Glasflüsse, durch Nic. Lemery (Verfasser des *Cours de Chimie*) die künstlichen Vulkane, durch Homberg die Boraxsäure und der Alaunpyrophor entdeckt.

Georg Ernst Stahl wurde ganz zu Anfang des achtzehnten Jahrhunderts dadurch, dass er die schon von Albertus Magnus und von Becher (Verfasser der *Physica subterranea*) ausgesprochene Ansicht über das Wesen des wichtigsten chemischen Processes, nämlich der Verbrennung, auf sämmtliche von ihm und Andern entdeckte chemische Thatsachen anwandte, und sie so in ein zusammenhängendes Ganzes vereinigte, der Gründer des ersten Systems der Chemie, welches den Namen des *phlogistischen* erhielt, sofern Stahl in jedem brennbaren Körper ein und dasselbe Princip der Brennbarkeit, das *Phlogiston*, annahm, dessen Entweichen aus einem erhitzten brennbaren Körper die Erscheinungen der Verbrennung bewirke, und welches, zu einem verbrannten Körper gefügt, denselben wieder brennbar mache. Somit galten das Phlogiston und die von ihrem Phlogiston entblösten Metalle oder die metallischen Erden (Metalloxyde der neueren Chemie) als Elemente, und verdrängten die 4 Elemente der griechischen Philosophen. Von dieser Zeit an erhielt die Chemie eine wissenschaftlichere Bearbeitung, und die Entdeckungen häuften sich immer mehr, bis sie Ende des achtzehnten Jahrhunderts eine Reform des Systems erforderlich machten.

Geoffroy d. Ä. lieferte 1718 die erste Verwandtschaftstafel. Boerhave lieferte 1732 ein chemisches Werk, welches viele eigene Versuche über Licht, Wärme u. s. w. enthält. — Hales stellte 1724 viele Versuche mit Luft und luftartigen Körpern an. Diese gelangen noch viel besser 1756 Black, welcher zeigte, dass die aus gährenden Flüssigkeiten, und durch Säuren aus Kreide entwickelte Luftart von der atmosphärischen Luft verschieden sey, und hierdurch auf die genauere Unterscheidung der luftartigen Stoffe aufmerksam machte. — Marggraf stellte zuerst 1754—1759 die Bittererde und Alaunerde als eigene Erden auf, da man früher nur die Kalk- und die Kiesel-Erde unterschied; er stellte aus einheimischen Gewächsen Zucker dar, und entdeckte im Harn die phosphorsauren Salze. — Scheele entdeckte von 1773 bis 1786 mit schwachen Mitteln das Chlor, die Fluss-, salpetrige, Blau-, Scheel-, Molybdän-, Arsenik-, Wein-, Citronen-, Aepfel-, Milch-, Gallus- und Harn-Säure, den Baryt, zum Theil das Mangan, und das kurz zuvor schon von Priestley entdeckte Sauerstoffgas, zeigte die Gegenwart der Phosphorsäure in den Knochen, und stellte scharfsinnige Untersuchungen über Licht, Wärme und Verbrennung an, die ihn auf eine neue Verbrennungstheorie leiteten. Bergman vervollkommnete die Affinitätslehre und stellte viele Versuche über Kohlensäure und andere Stoffe, so wie einige gelungnere Analysen von Mineralkörpern an. Cavendish, welcher zuerst die Luftarten, statt in Blasen, über Wasser auffing, unterschied zuerst das Wasserstoffgas, entdeckte die Bildung der Kohlensäure beim Verbrennen von Kohle, die Zusammensetzung des Wassers und der Salpetersäure (1765—1785). Priestley, welcher die Luftarten auch über Quecksilber aufzufangen anfing, entdeckte von 1770 an das Sauerstoffgas, Stickoxydulgas, Kohlenoxydgas, Ammoniakgas, schwefligsaure Gas, salzsaure Gas und Fluorsiliciumgas, und beobachtete zuerst die Entwicklung des Sauerstoffgases aus grünen Pflanzentheilen.

Ant. Lorenz Lavoisier, dessen mit dem Jahr 1770 beginnender gelehrter Laufbahn 1794 durch Robespierre's Henkerbeil ein beklagens-

werthes Ende gemacht wurde, sah nicht blofs die durch die neueren Entdeckungen hervorgehobenen Mängel der STAHL'schen Lehre ein, sondern benutzte auch diese neueren Entdeckungen, so wie eigene, mit einer bis dahin noch nicht gekannten scharfen Gewichts- und Maafs-Bestimmung angestellte Versuche, um eine der phlogistischen Lehre entgegengesetzte *antiphlogistische* zu gründen, wie diese in einer viel unvollkommnern Gestalt 1630 von REY und 1670 von MAYOW, jedoch ohne Eingang zu finden, vorgetragen war. Die schon längst bekannte Erfahrung, dafs brennbare Körper, wie Metalle, bei ihrem Verbrennen an Gewicht nicht ab-, sondern zu-nehmen (was man zum Theil aus einer Fixation der Feuertheilchen zu erklären suchte), stellte LAVOISIER in ein klareres Licht, indem er zeigte, dass diese Gewichtszunahme dem Gewichte des von den Körpern beim Verbrennen verschluckten Sauerstoffgases ganz gleich sey. Umgekehrt zeigte er, dass bei der Verwandlung eines verbrannten Körpers in einen brennbaren eine Gewichtsabnahme statt finde, des angeblich hinzutretenden Phlogistons ungeachtet. Er verwarf die Existenz des Phlogistons, und sah die Verbrennung als eine von Feuerentwickelung begleitete Verbindung eines brennbaren Körpers mit Sauerstoff an, und die Verwandlung eines verbrannten Körpers in einen brennbaren erklärte er aus der Abscheidung des Sauerstoffs. Ihm verdankt man noch die Entdeckung, dafs Diamant Kohlenstoff ist, dass Kohlensäure eine Verbindung dieses Stoffs mit Sauerstoff ist, dafs Wasser durch glühendes Eisen zersetzt wird, dass die beim Erhitzen des Wassers in gläsernen Gefäfsen sich absetzende Erde aus dem Glase herrührt, so wie viele scharfsinnige Untersuchungen über Wärme, Respiration, Transpiration u. s. w.

Von nun an machte die Chemie doppelte Fortschritte, theils durch den Eifer der Anhänger des neuen Lehrgebäudes, theils durch den Eifer seiner Gegner, welche, indem sie es durch neue Forschungen umzustofsen suchten, wesentlich zu seiner Befestigung und Erweiterung beitrugen. BERTHOLLET, der Erste, welcher 1787 die neue Lehre ergriff, erwarb sich vorzügliche Verdienste um die Kenntniss des Chlors, und um die Affinitätslehre. FOURCROY unternahm, besonders in Verbindung mit VAUQUELIN, genauere Analysen organischer Substanzen und verschiedene andere Untersuchungen. Letzterer entdeckte bei seinen mannigfaltigen analytischen Arbeiten das Chrom, die Süfserde und viele Pflanzenstoffe. KLAPROTH, welchem die Analyse der Mineralien das Meiste verdankt, entdeckte die Zirkonerde, das Titan, Uran und Tellur. RICHTER gründete in seiner Stöchiometrie die Lehre von den bestimmten und einfachen Gewichtsverhältnissen, nach welchen sich die Materien vereinigen. PROUST erforschte vorzüglich genau die chemischen Verhältnisse mehrerer Metalle, und bekämpfte mit Erfolg BERTHOLLET's Affinitätslehre. SMITHSON TENNANT war der Erste, der aus der Kohlensäure die Kohle abschied; er entdeckte das Osmium und Iridium. WOLLASTON fand im Platin das Palladium und Rhodium.

Die von GALVANI entdeckte galvanische Elektricität, welche VOLTA (der Entdecker eines der vorzüglichsten Eudiometer) durch Erbauung seiner Säule verstärken lehrte, gab dem Chemiker ein neues Zerlegungsmittel an die Hand, welches nicht nur diente, LAVOISIER's Lehre von der Zusammengesetztheit des Wassers zu bestätigen, sondern auch 1807, in den Händen des geistreichen H. DAVY, die bis dahin unzersetzbaren Alkalien und Erden in eigenthümliche Metalle und in Sauerstoff zu zerlegen. Aufserdem förderte DAVY die Wissenschaft durch Untersuchung der galvanischen Elektricität, der Flamme und der Chlorverbindungen. Gleichzeitig mit DAVY untersuchten GAY-LÜSSAC und THÉNARD die Metalle der Alkalien und die Chlorverbindungen, und stellten die ersten genauen Zerlegungen nicht verdampfbarer organischer Stoffe in ihre Elemente an. Ersterer erweiterte aufserdem die Lehre von der Wärme, besonders von der Verdampfung, entdeckte die Verbindungen der elastischen Flüssigkeiten nach einfachen Maafsverhältnifsen, lehrte das Cyan kennen

und erforschte am genauesten nach seinen chemischen Beziehungen das von COURTOIS entdeckte Jod.

Der höchste Grad von Genauigkeit bei der Untersuchung der Gewichtsverhältnisse, nach welchen sich die Materien vereinigen, leitete BERZELIUS auf die Bestätigung der beinahe in Vergessenheit gerathenen RICHTER'schen Ansichten. Durch vielfältige Arbeiten fand er bei allen einfachen Stoffen das Gewicht auf, nach welchem sie sich mit andern vereinigen. Indem er KLAPROTH's Methoden in der Analyse der Mineralkärper noch weiter vervollkommnete, zerlegte er viele neue Fossilien, wobei er das Cerium, das Selen, das Thorium und zum Theil auch das Lithon als neue Stoffe auffand. Gleichzeitig mit ihm, doch weniger von Versuchen unterstützt, entwickelte auch DALTON die RICHTER'sche Lehre in der Gestalt der neueren atomistischen Theorie, und stellte geistreiche Untersuchungen über die Wärme und vorzüglich über die Dampfbildung an.

In der neuesten Zeit wurden die elektrochemischen Erscheinungen durch FARADAY, DELA RIVE, BECQUEREL u. A. mit grofsem Erfolg erforscht; und vorzüglich ist durch die Bemühungen von BERZELIUS, LIEBIG, WÖHLER, MITSCHERLICH (dem Gründer der Lehre vom Isomorphismus), H. ROSE, MULDER, CHEVREUL, DUMAS, PELOUZE, LAURENT, MALAGUTI und vielen Anderen das Gebiet der organischen Chemie in solchem Maafse erweitert und erhellt, dass sie eine ganz neue geworden ist.

Cohäsion.

Cohäsionskraft, zusammenhäufende Verwandtschaft, Cohaesio, Attractio aggregationis, Cohésion.

Diejenige Anziehungskraft, welche gleichartige Stoffe bei ihrer unmittelbaren Berührung gegen einander zeigen. Der Erfolg ihrer Wirkung ist Vereinigung einzelner homogener Körper zu einem Ganzen von derselben Natur. Dieses Product heifst *Aggregat.*

Die Verbindung kann aufgehoben werden durch einen mechanischen Druck oder Stofs, welcher hinreicht, die Cohäsion zu überwältigen.

Die Stärke der Cohäsion ist verschieden je nach der *Temperatur* und je nach der *Natur* der Stoffe.

Eine allgemeine Regel ist, dass mit zunehmender *Temperatur* die Cohäsion desselben Körpers abnimmt. Eine erwärmte Flüssigkeit giebt kleinere Tropfen, als eine kalte (nur die Consistenz des geschmolzenen Schwefels nimmt in der Hitze zu); harte Körper werden in der Wärme im Allgemeinen weicher und selbst flüssig, wenn nicht besondere chemische Veränderungen beim Erwärmen eintreten.

Die Stoffe lassen sich nach ihren allgemeinsten Beziehungen in folgende 4 Classen abtheilen: 1) *Unwägbare Materien,* wie Licht, Wärme, Elektricität, Magnetismus. In ihnen herrscht offenbar die der Anziehungskraft entgegengesetzte Expansivkraft am meisten vor, und keine Erscheinung macht es uns wahrscheinlich, dass eine wechselseitige Anziehung zwischen ihren einzelnen Theilen oder Cohäsion statt finde. 2) *Wägbare elastische Flüssigkeiten,* nämlich Luftarten und Dämpfe. In ihnen

ist die wägbare Materie durch die Verbindung mit Wärme in einen so elastischen Zustand versetzt, dass vor der Hand alle in ihnen bemerkbaren Eigenschaften ohne die Annahme einer in ihnen wirkenden Cohäsion erklärt werden können, wenn nicht etwa FARADAY's Versuche (*Ann. Chim. Phys.* 5, 298) über das verschieden schnelle Hindurchströmen verschiedener elastischer Flüssigkeiten durch enge Röhren aus einer verschiedenen Cohäsion derselben zu erklären sind. 3) *Tropfbare Flüssigkeiten.* Sie sind als Verbindungen wägbarer Materien mit kleineren Mengen von Wärme zu betrachten, durch welche zwar kein auffallendes Ausdehnungsbestreben hervorgebracht, aber die den festen Körpern eigene Cohäsion bedeutend vermindert ist. 4) *Feste Körper.* Bei ihnen zeigt sich die Cohäsion im höchsten Maafse.

Cohäsion der tropfbaren Flüssigkeiten.

Diese zeigt sich durch die Tendenz zur Kugelform, indem das Streben aller einzelnen Theilchen einer liquiden Masse, sich wechselseitig so viel als möglich zu nähern, die Kugelform zum Resultate haben muss. Da jedoch auf die liquide Masse noch andere Kräfte, wie Schwere und Adhäsion einwirken, so kann die Kugelform nie vollkommen seyn. — Quecksilber auf Glas, Wasser auf Glas, welches mit Fett bestrichen und mit Hexenmehl bestreut ist.

Auch zeigt sich die Cohäsion der tropfbaren Flüssigkeiten dadurch, dass sie in gewissem Maafse der Schwerkraft widerstehen, wenn sie um ihr zu gehorchen, sich in kleine Theile zertrennen müssen, sobald nicht zugleich eine der Cohäsion entgegenwirkende Adhäsion oder auch Erschütterung mit im Spiele ist. So läuft Quecksilber nicht durch Flor, und Wasser nicht durch ein mit Fett und Hexenmehl überzogenes blechernes Sieb.

Wegen der geringen, nach allen Richtungen gleichen Cohäsion der Theile einer Flüssigkeit reicht die geringste Gewalt hin, dieselben zu verschieben; durch die Bewegung eines Theils wird nicht die ganze Masse gleichförmig bewegt, während bei festen Körpern eine gewisse schwächere Kraft keine Trennung mehr bewirkt, sondern eine gleichförmige Fortbewegung der ganzen Masse.

Die verschiedenen tropfbaren Flüssigkeiten zeigen eine verschieden grofse Cohäsion; sie steht ziemlich genau in geradem Verhältniss zu ihrer Dichte.

Cohäsion der festen Körper.

Sie äufsert sich besonders auf dreierlei Weise.

1. In einem einzelnen Stück eines festen Körpers.

Die Cohäsion äufsert sich hier durch den Widerstand, den sie jeder trennenden mechanischen Gewalt bis auf einen gewissen Grad leistet. Daher giebt die Gewalt, welche gerade nöthig ist, die Cohäsion eines Körpers aufzuheben, ein Maafs für dieselbe ab. (Ueber den Zusammenhalt der Metalle s. MORVEAU in *Ann. Chim.* 71, 194, auch *Gilb.* 34, 209).

2. Wenn abgesonderte Massen von gleicher Natur mit einander in genaue Berührung kommen.

Sind die Oberflächen ungleich, so sind die Berührungspuncte unmessbar klein, und so ist auch die nur an ihnen sich zeigende Cohäsion unbemerklich. Berühren sich aber beide in grofsen glatten Flächen, z. B. zwei gutgeschliffene Glas- oder Metall-Platten, so sind die Berührungspuncte sehr vervielfältigt, und die Cohäsion ist deutlich wahrzunehmen. Berührten sich beide Flächen in allen Puncten, so würden die

Körper wohl in dieser Richtung einen so grofsen Zusammenhalt haben, wie in jeder andern.

3. Wenn die Körper aus einem flüssigen Zustand allmälig in den festen übergehen.

In diesem Falle vereinigen sich die einzelnen Theilchen entweder

1) zu Massen von einer unbestimmten äufseren Gestalt, welche das Licht nach jeder Richtung einfach brechen, und welche nach jeder Richtung gleich leicht oder schwierig trennbar sind, und dann muschligen Bruch zeigen; *amorphe Körper*, Glas, Gummi;

oder

2) zu geometrisch gestalteten Körpern, die sich durch glatte Flächen, durch bestimmte, bei derselben Materie und Form unveränderliche Winkel der Ecken und Kanten auszeichnen, die so durchsichtig sind, als es die Natur der Materie, aus der sie bestehen, nur immer zulässt, und dabei meistens das Licht nach gewissen Richtungen doppelt brechen, und die endlich nach gewissen, in geraden Ebenen liegenden Richtungen leichter trennbar, spaltbar, sind, als nach anderen; *Krystalle.*

Manche Stoffe sind geneigter den amorphen, andere den krystallischen Zustand anzunehmen; aber sehr viele lassen sich, je nach den Umständen, bald in diesem, bald in jenem erhalten.

Krystallisation.

Um die Krystallisation eines Stoffes zu bewirken, muss er zuerst in den tropfbar- oder elastisch-flüssigen Zustand versetzt werden. Dies geschieht entweder durch erhöhte Temperatur, wodurch der Körper geschmolzen (Schwefel, Wismuth) oder verdampft (Salmiak, Jod) wird, oder dadurch, dass man den Stoff mit einem andern wägbaren in eine chemische Verbindung treten lässt, welche bei der gewöhnlichen oder bei einer etwas höhern Temperatur tropfbar- oder elastisch-flüssig ist. (Salze in Wasser, Schwefel in Schwefelkohlenstoff, schwefelsaurer Baryt in Vitriolöl, Campher, Benzoesäure u. s. w. in Weingeist, Jod in Wasserstoffgas zu hydriodsaurem Gas gelöst). — Es müssen alsdann diejenigen Ursachen wieder hinweggeräumt werden, welche dem Körper die flüssige Gestalt ertheilt haben.

I. War die Wärme die einzige flüssigmachende Ursache, oder trug sie wenigstens dazu bei, den festen Körper in gröfserer Menge in einer Flüssigkeit löslich zu machen, so hat man Erkältung anzuwenden. Um aus einer geschmolzenen Masse deutliche Krystalle zu erhalten, z. B. Schwefel, Metall, lässt man sie nur zur Hälfte erstarren und giefst den noch flüssigen Theil ab, welcher sonst mit den zuerst erzeugten Krystallen ein Ganzes bilden würde. Den Dampf von Schwefel, Jod, Salmiak leitet man in einen kälteren Theil des Apparats, wo er Krystalle absetzt. Eine in der Wärme bereitete Lösung verschiedener Salze in Wasser, des Schwefels in Schwefelkohlenstoff, des Camphers u. s. w. in Weingeist setzt beim Erkalten den Theil des festen Körpers im krystallischen Zustande ab, den dieselbe bei der erniedrigten Temperatur nicht mehr aufgelöst halten kann.

Es zeigt sich beim Erkalten solcher tropfbaren Flüssigkeiten oft die Anomalie, dafs sie in der Ruhe und in bedeckten oder verschlossenen Gefäfsen weit unter die Temperatur gebracht werden können, bei der sie unter anderen Umständen Krystalle liefern, ohne ihren flüssigen Zustand zu verlieren, bis Erschütterung, Hineinbringen fester Körper u. s. w. ein plötzliches Krystallisiren veranlasst. Hierher gehören folgende Fälle: Während das Wasser in offenen Gefäfsen und in nicht völliger Ruhe dicht unter 0° C. zu einer Krystallmasse erstarrt, so kann

es in verschlossenen Flaschen oder in Thermometerkugeln oft selbst bis zu — 6° abgekühlt werden, ohne zu gefrieren, und erst beim Erschüttern oder Oeffnen des Gefäfses oder Hineinwerfen eines Stücks Eis tritt eine sich schnell von einem oder mehreren Puncten strahlig ausbreitende Krystallisation ein, mit welcher die Temperatur des Wassers auf 0° steigt. Die bisweilen beobachtete Nebelbildung über Seen im Moment ihres Gefrierens ist vielleicht hiervon abzuleiten. — Reiner Phosphor, in einer Schale unter warmen Wasser geschmolzen, bleibt über Nacht bei + 4,5° C. flüssig, und erstarrt beim Ausgiefsen auf die Hand, Clark (*Ed. J. of Sc.* 7, 381). Phosphor mit Kalilauge gekocht bleibt unter derselben bei gewöhnlicher Temperatur oft Monate lang flüssig und erstarrt beim Berühren mit einem trockenen festen Körper, Poggendorff. — In kleinen geschmolzenen Tropfen sublimirter Schwefel bleibt bei gewöhnlicher Temperatur über Nacht flüssig, und erstarrt bei der Berührung mit irgend einem festen Körper, Faraday (*Qu. I. of. Sc.* 21, 392; auch *Pogg* 7, 240). Der aus Chlorschwefel durch Wasser gefällte Schwefel bleibt unter demselben flüssig, erhärtet jedoch, sobald er an die Luft gebracht wird, Poggendorf (*Pogg.* 7, 241). — Der Eisessig, welcher in offenen Gefäfsen bei + 16° C. erstarrt, lässt sich in verschlossenen auf — 12° abkühlen und schütteln, ohne dass er gesteht, öffnet man jedoch das Gefäfs und schüttelt, so erfolgt schon bei + 15°, selbst wenn die äufsere Luft wärmer ist als der Eisessig, eine von oben anfangende und sich schnell durch die ganze Masse strahlig fortsetzende Krystallisation, Lowitz (*Crell. Ann.* 1790, 1, 209), Geiger (*Schw.* 15, 231). — Anisöl, in einem verschlossenen Gefäfse in der Ruhe erkältet, erstarrt oft erst beim Schütteln und dann augenblicklich. Buchner (*Repert.* 15, 64). — Der Scheererit kann nach dem Schmelzen mehrere Tage bei gewöhnlicher Temperatur flüssig bleiben, und krystallisirt dann augenblicklich bei Berührung mit einem Platindrath oder Glasstab, Stromeyer (*Kastn. Arch.* 10, 114).

Sehr viele in heifsem Wasser gelöste Salze zeigen diese Anomalie, vorzüglich das schwefelsaure Natron. Eine aus gleichviel Wasser und krystallisirtem Glaubersalz (schwefelsaures Natron mit 10 Atomen Krystallwasser) bereitete heifse Auflösung krystallisirt nicht bei langsamen, oder durch Eintauchen in kaltes Wasser bewirktem raschen Erkalten, wenn sie sich in einer ausgekochten Barometerröhre, oder in einem luftleeren wohlverschlossenen Gefäfse, oder in einem offenen Gefäfse mit einer Lage Terpentinöl überschüttet, Gay-Lussac, oder in einem lufthaltenden wohl verschlossenen, oder auch nur mit losem Deckel versehenen Gefäfse, Schweigger, oder in einem offenen Gefäfse unter einer lufthaltigen mit Wasser gesperrten Glocke, oder in ruhig stehenden offenen Flaschen, oder in einem offnen Gläschen, welches sich in einer verstopften Flasche befindet, welche Luft, und um sie auszutrocknen, etwas Pottasche enthält, wo Glaubersalz auswittert und nicht einmal beim Herabspülen Krystallisation veranlasst, sondern sich sogar noch auflöst, Ziz. — Die Krystallisation einer also erkalteten Auflösung wird oft augenblicklich, oft nach kurzer Zeit bewirkt: 1) Durch Bewegung, wenn nämlich die Auflösung in einem offenen Gefäfse erkaltet war. 2) Durch Zutritt der freien Luft, mittelst Oeffnens der Gefäfse, wo die Krystallisation um so schneller eintritt, je weiter die Oeffnung, und wobei auch immer etwas Bewegung nöthig zu sein scheint. Die Krystallisation fängt hier von oben an, da wo Auflösung, Gefäfs und Luft miteinander in Berührung treten, und nur dann ein wenig unter der Oberfläche, wenn ein Stäubchen beim Oeffnen hineinfiel. Bei einer im luftleeren Raume erkalteten Auflösung reicht auch schon ein Bläschen Luft, Wasserstoffgas, kohlensaures Gas oder Salpetergas hin, die Krystallisation zu bewirken, Gay-Lussac. 3) Durch Berührung der Auflösung mit einem festen Körper (Glasstab, Feuerstein, Eisendrath, Glaubersalzkrystall, ein kleines in der Luft schwimmendes Stäubchen). Diese Körper bewirken nicht die Krystallisation, wenn sie mit der heifsen Auflösung erkalteten, desgleichen nicht (mit Ausnahme des Glaubersalzkrystalls), wenn sie nafs oder erwärmt in die Auflösung gebracht werden, Ziz. Die Krystallisation

geht hier vom fremdartigen Körper aus. Lässt man eine Auflösung von 8 Glaubersalz in 9 heifsem Wasser krystallisiren, erwärmt dann das Ganze in einem Kolben zwischen 50 bis 55° C., bis $\frac{1}{32}$ der Krystalle ungelöst geblieben ist, und kühlt dann die verschlossene Flasche ab, so bewirkt oft die noch vorhandene Krystallmasse kein Krystallisiren, sondern löst sich im Gegentheil noch völlig auf, langsam beim Neigen des Kolbens, so dass sie mit den obern Flüssigkeitsschichten in Berührung kommt, schneller beim Schütteln, was jedoch auch Krystallisiren verursachen kann. Giefst man dagegen die zwischen 50 bis 55° erhaltene Lösung von dem $\frac{1}{32}$ der Krystalle ab, und lässt sie in einer Schale krystallisiren, so löst die übrigbleibende Mutterlauge, auf das $\frac{1}{32}$ der Krystalle gebracht, diese nicht auf. Also sind wenigstens 2 Auflösungen zu unterscheiden 1) die *gesättigte*, d. h. die Flüssigkeit, welche bleibt, wenn aus einer heifsen Auflösung im offenen Gefäfse das überschüssige Salz angeschossen ist, und 2) die *übersättigte*, d. h. die in der Hitze gesättigte und dann in verschlossenen Gefäfsen erkaltete Auflösung; diese kann sogar noch mehr Salz lösen, setzt aber bei niedrigerer Temperatur Krystalle von 8fach gewässertem schwefelsauren Natron (1 Atom Salz auf 8 Atome Wasser haltend) ab, H. Ogden. Eine Auflösung von 2 Theilen Glaubersalz in 1 Theil heifsem Wasser giebt beim Abkühlen in verschlossenen Gefäfsen harte durchsichtige Krystalle von 8fach gewässertem schwefelsauren Natron, welche, wenn man dann die darüber stehende Flüssigkeit durch eins der angeführten Mittel zum Krystallisiren bringt, augenblicklich undurchsichtig werden, Coxe, Ziz. — Wenn 51 krystallisirtes Glaubersalz in 49 warmen Wasser gelöst, und bis unter 10° C. abgekühlt durch eines der genannten Mittel zum plötzlichen Krystallisiren gebracht wird, so schiefsen beinahe $\frac{2}{3}$ des Glaubersalzes an, und hiermit erfolgt eine Temperaturerhöhung von 13° C. Diese leitet Thomson von dem Uebergang flüssigen Wassers in festes Krystallwasser ab, womit die Berechnung ziemlich übereinstimmt (doch ist auch die Wärmeentwickelung vom Uebergange des flüssigen Salzes in festes in Anschlag zu bringen, Gm.). Die Angabe von Thenard (*Schw.* 15, 257), dass nach dieser Krystallisation eine Mutterlauge bleibe, die nicht mehr bei der gegebenen Temperatur mit Salz gesättigt sey, scheint auf einem Irrthum zu beruhen; im Gegentheil fand Thomson, dass die übrige Flüssigkeit, weil ihre Temperatur gestiegen ist, eine entsprechende Menge Glaubersalz gelöst enthält, von welchem noch ein grofser Theil beim Erkalten auf den vorigen Punct von 10° anschiesst.

Eine heifse concentrirte Lösung von salzsaurem Kalk in einer verschlossenen Flasche abgekühlt, krystallisirt beim Schütteln, ohne dafs Oeffnen nöthig wäre, unter besonders starker Wärmeentwickelung, Coxe. Sie krystallisirt nicht bei Zusatz von einigen Tropfen Vitriolöl oder kleesaurem Ammoniak und Schütteln, aber beim Uebergiefsen mit kaltem Wasser, oder beim Daraufströmen von trockner Luft, Ogden. — Eine Auflösung von 1 Theil krystallisirtem kohlensauren Natron in 4 warmen Wasser, unter + 10° C. abgekühlt, krystallisirt beim Oeffnen und Schütteln der Flasche unter Erhöhung der Temperatur um 8°. — Eine stark eingedampfte Lösung von essigsaurem Natron in lose zugedecktem Gefäfse auf + 10° abgekühlt, bleibt flüssig; hierauf in ein anderes Gefäfs gegossen, gesteht sie ziemlich schnell zu einer faserigen Masse, wobei die Temperatur auf 52,5° steigt, Gm. Unter ähnlichen Umständen erhielt Flashoff (Br. Arch. 38, 326) beim Umrühren eine Temperaturerhöhung von 59° C.; ein hineingeworfener Krystall von essigsaurem Natron bewirkt das Krystallisiren, doch nicht so schnell, wie bei schwefelsaurem Natron, Ogden. — Eine heifse Bittersalzlösung bleibt beim Erkalten in verschlossenen Gefäfsen oft flüssig und giebt dann beim Schütteln körnige Krystalle, Coxe. Ein Tropfen Weingeist erzeugt darin einen Kern, von dem die Krystallisation ausgeht, Ogden. Ein Gemisch von Salpeter und Schwefelsäure einige Zeit erhitzt, gab eine klare Flüssigkeit, welche nach dem Erkalten erst beim Hineinwerfen eines Salpeterkrystalls fest wurde, und zwar unter Wärmeentwicke-

lung, Green (*Gilb.* 70, 320). — Folgende Salze verhalten sich den eben genannten ähnlich: Unterschwefelsaures Natron, Heeren; kohlensaures, phosphorsaures und boraxsaures Natron, Gay-lussac; salpetersaurer Kalk, schwefelsaure Bittererde, salpetersaures Kupferoxyd und salpetersaures Silberoxyd; Bleizucker, Fischer (*Schw.* 12, 187); salpetersaures Ammoniak, doppelt schwefelsaures Kali, doppelt chromsaures Kali, salzsaurer Baryt, schwefelsaures Bittererde-Ammoniak, schwefelsaures Zinkoxyd, blausaures Eisenoxydul-Kali, kleesaures Ammoniak, weinsaures Natron-Kali und weinsaures Antimonoxyd-Kali, Ogden. Alaun, Eisenvitriol und Kupfervitriol geben zwar beim Erkalten der Auflösung viele Krystalle, aber dann beim Oeffnen und Schütteln noch eine neue Menge, Coxe. Auch die Leimsüfs-Salpetersäure zeigt dieses Verhalten, Mulder (*J. pr. Ch.* 16, 293). Dagegen krystallisiren aus einer gesättigten warmen Auflösung bei geringster Erkältung heraus: Schwefelsaures und salzsaures Ammoniak, schwefelsaures, chlorsaures, salpetersaures und einfach chromsaures Kali, Chlorkalium, Kochsalz, Baryt, Strontian, salpetersaurer Baryt, schwefelsaures Bittererde-Kali, salpetersaures Bleioxyd, Quecksilbersublimat und Kleesäure, Gay-lussac, Ogden. In der Regel schiefsen die Körper, welche die Anomalie zeigen, in Verbindung mit viel Krystallwasser an (das doppelt chromsaure Kali und salpetersaure Silberoxyd ausgenommen) und die, welche sie nicht zeigen, mit wenig oder keinem Krystallwasser. — Diese Anomalie erklärt Berthollet (*Statique chim.* 1, 32) und Gay-Lussac aus einer Trägheit der kleinsten Theile, so wie Thénard annimmt, dieselben würden durch das Schütteln in eine andere Stellung gegen einander gebracht. (Allein Schütteln in verschlossenen Gefäfsen bewirkt oft nicht die Krystallisation). Auf jeden Fall lässt sich annehmen, dass die Cohäsion eines Körpers sich oft erst auf eine mechanische Veranlassung hin in solchen Fällen äufsert, in welchen die Cohäsion über andere Kräfte, z. B. über die Affinität des Körpers gegen Wärme oder gegen wägbare Auflösungsmittel das Uebergewicht erlangt hat. Vgl. Gay-Lussac (*Ann. Chim.* 87, 225, auch *Schw.* 9, 70; ferner *Ann. Chim. Phys.* 11, 301); *Schweigger* (*Schw.* 9, 79); Ziz (*Schw.* 15, 160); Thomson (*Ann. Phil.* 19, 169); H. Ogden (*N. Ed. phil. I.* 13, 309).

II. War der zu krystallisirende Körper durch die Verbindung mit einem andern wägbaren flüssig gemacht, so hat man ihm diesen wieder zu entziehen. Dieses geschieht entweder durch Entfernung desselben in Dampfgestalt, sey es bei höherer oder niedrerer Temperatur, an der Luft oder im luftleeren Raume; oder dadurch, dafs man den flüssigmachenden Stoff durch einen andern wägbaren Stoff entzieht. So krystallisirt Salpeter aus der wässrigen Lösung bei Zusatz von Weingeist, Campher aus der weingeistigen bei Zusatz von Wasser, Jod aus hydriodsaurem Gas bei Zufügen von wenig Chlorgas.

Während der Krystallisation ist folgendes zu bemerken: 1) Je langsamer der flüssig gemachte Stoff in den starren Zustand zurück geführt wird, und je ruhiger die Flüssigkeit steht, desto wenigere, gröfsere und deutlichere Krystalle bilden sich; je schneller man erkältet oder das Auflösungsmittel entzieht, desto mehrere, kleinere und undeutlichere. Denn im ersteren Falle haben die Theilchen des fest werdenden Körpers Zeit, sich regelmäfsig an diejenigen anzulegen, welche sich zuerst aus der Flüssigkeit ausgeschieden hatten, und den Entstehungspunct eines Krystalls abgeben; werden dagegen bei rascher Krystallisation viele Theilchen auf einmal starr, so bildet jeder derselben einen Kern, an den sich die übrige Masse anlagert, und es bilden sich viele ineinander gewachsene, undeutlich ausgebildete Krystalle. Hierauf gründet sich der Unterschied von Kandiszucker und Hutzucker, so wie überhaupt alle körnige und faserige Gebilde, wie salinischer Marmor und Fasergyps als eine Zusammenhäufung von so viel unausgebildeten Krystallen, als Körner oder Fasern vorhanden sind, betrachtet werden müssen. Um aus Auflösungen möglichst grofse und regelmäfsige Krystalle zu erhalten, lässt man nach

Leblanc (*I. Phys.* 55, 300) eine nicht zu gesättigte Lösung sehr langsam erkalten, so dass nur einzelne Krystalle entstehen, sucht von diesen die am besten ausgebildeten aus, und legt sie von einander getrennt in eine Auflösung desselben Salzes, welche durch gelindes Erwärmen mit demselben nur wenig reichlicher beladen ist, als sie bei der gewöhnlichen Temperatur aufgelöst behalten kann, daher sie diesen Ueberschuss allmälig an die hineingelegten Krystalle absetzt. Man wiederholt dieses so oft, bis die Krystalle die gewünschte Gröfse haben, wobei man sie jedoch öfters wendet, weil die den Boden berührende Krystallfläche am wenigsten Gelegenheit hat, Krystallmasse aufzunehmen. Um sich die Mühe der wiederholten Bereitung einer etwas gesättigtern Lösung zu ersparen, kann man im obern Theile der bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten Lösung etwas von dem Salze in einem Florbeutel oder Trichter aufhängen. Denn da bei jedesmaligem Temperaturwechsel die wärmere Flüssigkeit nach oben steigt, daselbst von dem aufgehängten Salze auflöst, und, hierdurch specifisch schwerer geworden, sich zu den Krystallen auf dem Boden des Gefäfses herabsenkt, so geht ein allmäliges Wachsen derselben, die man nur öfters zu wenden hat, vor sich.

2) Die Krystalle zeigen in der Regel, so weit man dieses bemerken kann, bei ihrem ersten Entstehen dieselbe äufsere Gestalt, wie später. Namentlich bildet sich nicht etwa zuerst die primitive Gestalt aus, die dann durch weitere Anlegung von Masse nach bestimmten Gesetzen in die secundäre Form überginge. So zeigt das Oktaeder des Alauns, wie es neuerdings auch F. Richter (*Zeitschr. Ph. v. W.* 3, 348) gefunden hat, bei seinem ersten Enstehen dieselben Abstumpfungen der Ecken und Kanten, wie nach seiner völligen Ausbildung. Wenn sich jedoch die Krystalle zu verschiedenen Zeiten weiter bilden, und aus Flüssigkeiten von einer verschiedenen Natur, so ändert sich häufig ihre äufsere Gestalt. Dieses lässt sich an einigen krystallisirten Mineralien wahrnehmen, die öfters einen Kern und eine Hülle von verschiedener Färbung zeigen. Nach F. Richter (*Zeitschr. Ph. v.* W. 2, 111) findet sich beim Flussspath: ein rosenrothes Oktaeder in einem grünen Würfel; ein gelbes Cubooktaeder (*Fig.* 4.), dessen Oktaederflächen allein mit einer violetten Schicht bedeckt sind; ein blaues Dodekaeder (*Fig.* 3.) von einem grünen Würfel umhüllt; ein Cubooktaeder (*Fig.* 4.) in einem Pyramidenwürfel (*Fig.* 9.) u. s. w. Hierbei zeigt immer die innere und äufsere Masse parallelen Blätterdurchgang. Aehnliche Fälle zeigen sich nach Richter beim Kalkspath und anderen Mineralkörpern.

3) Die Krystalle entstehen da, wo ihnen das Flüssigkeitsprincip entzogen wird, oder wo sie durch Adhäsion sich festzusetzen veranlasst werden. Daher an der Oberfläche der Flüssigkeit, sofern hier Verdunstung oder Abkühlung durch die Luft und Adhäsion der Luft an die Krystalle gegeben ist; ferner am Boden und an den Wandungen der Gefäfse, sofern sie theils Wärme hindurchlassen, theils Adhäsion gegen die Krystalle äufsern; endlich an in die Flüssigkeit getauchte feste Körper, welche durch Adhäsion wirken. In der Regel setzen sich die Krystalle viel leichter an Holz und Garn, als an Porcellan, Glas und Metall; leichter an Porcellan, als an Glas; leichter an rauhes Glas als an glattes, vgl. Griffiths (*Ann. Pharm.* 22, 210), und hieraus ist es wohl zu erklären, dafs wenn man in einem Glase, welches eine krystallisirende Flüssigkeit enthält, mit einem Glasstabe umherkratzt, sich die Krystalle vorzüglich an diese Striche anlegen. — Die zuerst gebildete Krystallmasse dient dann zur Anlegung der übrigen, und zieht dieselbe kräftiger an, als fremdartige Körper. So bringt nach Lowitz in einer heifs bereiteten und erkalteten Auflösung von Salpeter und Glaubersalz zugleich ein Salpeterkrystall das Anschiefsen blofs von Salpeter, ein Glaubersalzkrystall blofs von Glaubersalz zuwege, während aus der sich selbst überlassenen Auflösung beide Salze durch einander krystallisiren. — Wenn ein Tropfen einer Gypslösung auf einer frischen Spaltungsfläche eines Gypskrystalles verdunstet, so bemerkt man unter dem Mikroskope unzählige Gyps-

krystalle gebildet, die alle mit einander und mit dem Gypsblättchen parallel sind. Bei fremdartigen Unterlagen zeigt sich nicht dieser Parallelismus, Frankenheim (*Pogg* 27, 516). — Verdunstet eine Auflösung unter ihrem Siedpunct, so setzen sich gewöhnlich im Umkreise des Gefäfses an der obersten Gränze der Flüssigkeit die ersten Krystalle ab, an diesen steigt oft die übrige Flüssigkeit in die Höhe, und liefert durch Verdunstung neue Krystalle, die endlich bis über den Rand des Gefäfses steigen. Dieses ist das *Auswittern*, die *Efflorescenz*. — Wenn sich Krystalle aus der Auflösung in einer tropfbaren Flüssigkeit in ihrem untern Theile absetzen, so zeigt sich in ihr eine Strömung, indem die einzelnen Krystalle dem Theile der Lösung, mit welchem sie in Berührung sind, so viel Krystallmasse entziehen, als es bei den gegebenen Umständen möglich ist, daher dieser Theil specifisch leichter wird und in die Höhe steigt, um der übrigen noch beladenern Flüssigkeit Platz zu machen.

4) Krystallisirt ein Körper aus der Auflösung in einer tropfbaren Flüssigkeit heraus, und wird diese nicht durch Abdampfen völlig entfernt, so bleibt bei den Krystallen die *Mutterlauge*, *Eau mère* übrig. Dieses ist die Flüssigkeit, in welcher noch soviel vom krystallisirenden Körper gelöst enthalten ist, wie die Menge der Flüssigkeit und die Temperatur gestatten. Von derselben werden häufig, besonders wenn das Krystallisiren rasch erfolgt und die sich vereinigenden Krystallblättchen Zwischenräume zwischen sich lassen, kleine, bei derselben Substanz sehr veränderliche Mengen als *Zerknisterungswasser* oder *Decrepitationswasser* in die Krystallmasse eingeschlossen. Krystalle, welche dieses enthalten, und nicht schon unter dem Siedpuncte der eingeschlossenen Mutterlauge schmelzen, zeigen beim Erhitzen das *Zerknistern*, *Decrepitiren*, indem die aus der Mutterlauge entwickelten Dämpfe mit Gewalt die Krystallmasse zersprengen. Dieses Verknisterungswasser, welches als eine zufällige mechanische Beimengung keinen Einfluss auf die Krystallformen ausübt, ist von dem in gewissen Krystallen nach bestimmten Mengen enthaltenen und die Art der Krystallform bedingenden chemisch gebundenen Krystallwasser durchaus zu unterscheiden. Kochsalz, durch langsames Verdunsten der wässrigen Lösung krystallisirt, verknistert nicht, heftig dagegen das durch rasches Einkochen der Lösung erhaltene; mancher Kalkspath verknistert, anderer nicht. Nach Baudrimont (*J. Pharm.* 22, 337), der das Verknistern blofs von einer ungleichen Erhitzung der blätterigen Massen ableitet (?), zeigen diese Eigenschaft vorzüglich: Jod-, Brom- und Chlor-Kalium, Brom- u. Chlor-Natrium, schwefelsaures, chromsaures und doppelt chromsaures Kali, salpetersaurer Baryt, rothes Cyan-Eisen-Kalium und Cyan-Quecksilber.

In der Regel kommt das Verknistern bei solchen aus wässrigen Lösungen erhaltenen Krystallen vor, die kein chemisch gebundenes Wasser enthalten; aber auch einige Salze, in welchen kleine Mengen von gebundenem Wasser vorkommen, wie zweifach kohlensaures Kali, Weinstein, Brechweinstein und einfach essigsaures Kupferoxyd, zeigen, wegen zugleich eingeschlossener Mutterlauge, schwaches Verknistern.—Der Umstand, dass das aus der wässrigen Lösung künstlich krystallisirte Chlornatrium (das Kochsalz) verknistert, aber nicht das natürliche (das Steinsalz), lässt von letzterem vermuthen, es sey nach dem feurigen Schmelzen krystallisirt. Nur eine Art Steinsalz verknistert beim Erhitzen, nämlich das Knistersalz von Wielitzka, aber nicht, weil es Wasser eingeschlossen enthält, sondern Wasserstoffgas und andere brennbare Gase in einem höchst verdichteten Zustande. Aehnlich verhält es sich mit vielen auf Gängen krystallisirten Mineralien, wie Schwerspath, Kalkspath, Flussspath, Eisenspath, Bleispath, Bleiglanz, Schwefelkies, Kupferkies, Fahlerz u. s. w., die bald verknistern, bald nicht, und im ersteren Falle kein Wasser entwickeln, sondern wahrscheinlich ein Gas, welches zwischen ihren Lamellen in einem höchst comprimirten, vielleicht tropfbaren Zustande, eingeschlossen war, H. Rose (*Pogg.* 48, 354).

Enthält eine Lösung aufser dem krystallisirenden Körper noch andere, minder leicht krystallisirende, so bleibt nach dem Anschiefsen des gröfsten Theils des ersteren eine Mutterlauge, welche zugleich die letztern Stoffe enthält. Hierauf gründet sich eine Reinigung leicht krystallisirender Körper durch wiederholtes Auflösen, Krystallisiren, Abgiefsen der Mutterlauge, Abwaschen mit kleinen Mengen des kalten Auflösungsmittels und Ausdrücken zwischen Fliefspapier. Meistens zieht man bei dieser Reinigung die Bildung grofser Krystalle durch ruhiges langsames Abkühlen oder Verdunsten vor, weil diese weniger Oberfläche darbieten und daher durch Waschen von der anhängenden Mutterlauge leichter befreit werden können. Bei der neufranzösischen Reinigungsweise des Salpeters erzeugt man im Gegentheil durch beständiges Umrûhren und rasches Abkühlen der heissen Lösung möglichst kleine Krystalle, weil die grofsen Krystalle mehr Mutterlauge in sich eingeschlossen enthalten könnten, die sich durch Waschen nicht entfernen lasse. Berücksichtigt man jedoch, dass bei sehr langsamen Krystallisiren gerade am wenigsten Mutterlauge eingeschlossen wird, und dass andrerseits die kleinen Krystalle von der ihrer Oberfläche anhängenden Mutterlauge weit schwieriger befreit werden können, als die grofsen, so wird man mit Clement u. Desormes (*Ann. Chim.* 92, 248), der Einwendungen von Longchamp (*Ann. Chim. Phys.* 9, 200) ungeachtet, der langsamen Krystallbildung den Vorzug geben. — Eine methodische Reinigung durch Krystallisation, z. B. des Salpeters, wird auf folgende Weise vorgenommen: 1) Man erhitzt den Salpeter mit Wasser im Gefäfs a. bis zur Lösung, lässt durch Abkühlen krystallisiren, giefst die Mutterlauge möglichst vollständig durch längeres Neigen des Gefäfses in das Gefäfs b. ab, wäscht die Krystalle wiederholt mit wenigem kalten Wasser, welches man ebenfalls, jedesmal möglichst vollständig, in das Gefäfs b. ablaufen lässt. 2) Man erhitzt a. mit Wasser bis zur Lösung und b. bis $^2/_3$ der Flüssigkeit verdunstet sind, giefst nach dem Anschiefsen die Mutterlauge aus b. in ein drittes Gefäfs c., wäscht die Krystalle in b. wiederholt aus, wie angegeben wurde, giefst dann die Mutterlauge und dann das Waschwasser der Krystalle in a. auf die Krystalle in b. 3) Man erhitzt die drei Gefässe, bis sich die Krystalle in a. in frischem Wasser, und die in b. in der Mutterlauge und dem Waschwasser von a. gelöst haben und bis die Flüssigkeit in c. hinreichend eingekocht ist. — So wird fortgefahren unter Anwendung immer kleinerer Gefäfse, bis sich zuerst der Salpeter in a. völlig rein zeigt, dann der in b. u. s. w.; im letzten Gefäfse finden sich fast alle Unreinigkeiten des Salpeters concentrirt; die vorletzten halten kleine Mengen eines noch unreinen Salzes.

5) Jede Krystallbildung ist mit Wärmeentwickelung verbunden sie ist besonders bei raschem Krystallisiren deutlich wahrnehmbar, daher vorzüglich in dem oben beschriebenem anomalen Falle, wo eine abgekühlte Flüssigkeit plötzlich krystallisirt. — Bei wenigen Krystallisationen zeigt sich auch Lichtentwicklung (s. Licht).

Aeufsere Krystallgestalt.

Es giebt mehrere 1000 verschiedene Krystallformen. Je nach dem Verhältnisse ihrer Lineardimensionen oder Axen lassen sie sich in wenige Gruppen zusammenfassen, und zwar mit Weiss (Abh. d. physik. Classe der K. Akademie d. Wiss. zu Berlin 1814 u. 1815 S. 298) auf folgende *Krystallsysteme* zurückführen:

A. Das Verhältniss der Theile lässt sich durch drei auf einander senkrechte Lineardimensionen, Axen bestimmen.

a. Die drei Dimensionen sind sich gleich. *Reguläres, sphäroëdrisches, tessularisches Krystallsystem.*

α. Es finden sich sämmtliche analoge Flächen am Krystall; an jedem Ende der Axen zeigt sich nach 4 Richtungen hin ein gleiches Verhältniss

der Flächen. *Homosphäroëdrisches System*, zu welchem der *Würfel*, das *regelmäfsige Oktaeder*, das *Rhomboidaldodekaeder*, das *Trapezoeder*, der *Pyramidenwürfel*, das *Pyramidenoktaeder*, das *Pyramidendodekaeder* u. s. w. gehören (Diamant, Salmiak, Kochsalz, Schwefelzink, die meisten einfachen Metalle u. s. w. *Fig. 1—12*).

β. Die eine Hälfte der analogen Flächen ist durch die andere Hälfte verdrängt; an jedem Ende der Axen zeigt sich nur nach 2 entgegen gesetzten Richtungen hin ein gleiches Verhältniss der Flächen. *Hemisphäroëdrisches System.* Hierher gehört einerseits das durch Verschwinden von 4 Flächen des regulären Oktaeders entstehende *reguläre Tetraeder*, nebst dessen Abänderungen (Fahlerz, Boracit, *fig. 13—17*); andrerseits das durch Verschwinden von 12 Flächen eines Pyramidenwürfels entstehende *Pentagonaldodekaeder* und dessen Abänderungen (Schwefelkies, *fig. 18—20*).

b. Nur 2 Axen sind sich gleich. *Viergliedriges, zwei- und einaxiges* oder *quadratisches System*, zu welchem vorzüglich das *spitze* und *stumpfe Quadratoktaeder*, die *quadratische* und die *regelmäfsige achtseitige Säule* gehören (Gelb-Bleierz, Zirkon, Kalomel, blausaures Eisenoxydul-Kali, Zinnstein u. s. w. *fig. 21—40*).

c. Alle drei Axen sind ungleich.

α. Alle analoge Flächen sind vorhanden; die Hauptform, auf welche sich die übrigen ungezwungen zurückführen lassen, ist ein rhombisches Oktaeder. *Zwei- und zweigliedriges* oder *ein- und einaxiges System.* Begreift das *rhombische Oktaeder* (*fig. 41*), das *Rectangulär-Oktaeder* (*fig. 47*), 2 *Ditetraeder* (das eine *fig. 54*), die *gerade rhombische* (*fig. 44*) und *rectanguläre Säule* und mannichfache verwickeltere Gestalten (Schwefel, Salpeter, Bleivitriol, Schwerspath, Bittersalz u. s. w. *fig. 41—80*).

β. Ein Theil der analogen Flächen ist verdrängt, von *fig. 54* die vordere untere und die hintere obere y-Fläche; die Hauptkrystallgestalt ist eine rhombische Säule, mit schief aufgesetzten Endflächen, und zwar so, dass die eine Diagonale der Endflächen senkrecht auf 2 Seitenkanten steht, die andere Diagonale schief auf die 2 andern Kanten; bald ist die Basis auf die stumpfen Seitenkanten schief geneigt (*fig. 81*), bald auf die scharfen (*fig. 91*); auch gehört diesem Systeme die *schiefe rectanguläre Säule* an (*fig. 82* und *92*). *Zwei und eingliedriges System.* (Augit, Borax, Gyps, phosphorsaures Ammoniak, Eisenvitriol u. s. w. (*fig. 81* bis *119*). Eine Modification dieses Systems ist das *ein- und zwei gliedrige.*

γ. Einzuschalten ist hier das von Mitscherlich (*Pogg.* 8, 427) beim unterschwefligsauren Kalk und beim salpetersauren Quecksilberoxydul entdeckte System, dessen Hauptform eine rhombische Säule, bei welcher die Flächen u und ú gleichen Werth haben, aber mit einer auf sämmtliche Seitenkanten schief aufgesetzten Basis; wie sie entsteht, wenn z. B. die Fläche *a* (*fig. 99*) die Flächen i und *a'* verdrängt (*fig. 120*).

δ. Durch Verdrängung von 2 parallelen y-Flächen und 2 parallelen u-Flächen (*fig. 54*) zugleich, und Ersetzung der letzteren durch 2 neue Flächen v entsteht eine rhomboidische Säule, deren Endflächen auf eine solche Weise schief aufgesetzt sind, dass ihre beiden Diagonalen mit den Seitenkanten der Säule schiefe Winkel machen; blofs je zwei parallele Flächen und je 2 diagonal entgegengesetzte Kanten und Ecken haben gleichen Werth. *Ein- und eingliedriges System* (Kupfervitriol, Boraxsäure, Gallussäure u. s. w. *fig. 121—130*).

B. Das Verhältniss der Krystalltheile ist bestimmbar durch Annahme von 4 Lineardimensionen, von denen 3, unter sich gleiche, in einer Ebene befindliche und unter einander einen Winkel von 60° machende, gegen die vierte senkrecht gestellt sind. *Drei- und einaxiges System.*

a. Es sind alle analoge Flächen vorhanden; an jedem Ende der Seitenaxen zeigt sich nach oben und nach unten hin dasselbe Verhältnifs der Flächen. *Sechsgliedriges System*, welches die *doppelt sechsseitige Pyramide*, die *sechsseitige* und *zwölfseitige Säule* u. s. w. begreift (Apatit u. s. w. *fig. 131—140*).

b. Von je 2 mit einander parallelen analogen Flächen fehlt die eine; an jedem Ende der Seitenaxen zeigt sich Lage und Zahl der obern Fläche oder Flächen von der der untern verschieden. *Drei und dreigliedriges System*. Seine Hauptform ist das *Rhomboeder*, welches man sich aus der doppelt sechsseitigen Pyramide durch abwechselndes Verschwinden der Hälfte der Flächen gebildet denken kann (Kalkspath, Zinnober, Eisenoxyd, Chromoxydul u. s. w. *fig. 141—160*) *).

Die Hauptformen dieser Systeme sind noch häufig durch Abstumpfungs-, Zuschärfungs-, Zuspitzungs-, Theilungs- und Abrundungs-Flächen mannigfach verändert.

Einerlei Materie kann in vielerlei Formen krystallisiren, welche jedoch in den meisten Fällen nur einem einzigen Krystallsysteme angehören, und in Hinsicht der Winkel mit einander vereinbar und von einer gemeinschaftlichen Grundform abzuleiten sind. So kommen beim Kalkspath mehrere 100 verschiedene Krystallformen vor, welche jedoch alle dem drei und dreigliedrigen Systeme angehören und als deren Grundform ein stumpfes Rhomboeder (*fig. 141*) angenommen wird. Kennt man von einer Materie auch nur eine Krystallform, so darf man doch annehmen, dafs sie unter gewissen Umständen auch die übrigen Formen zeigen könnte, welche diesem Krystallsystem angehören. Warum dieselbe Materie bald diese, bald jene Form desselben Krystallsystems annimmt, ist noch nicht hinreichend ausgemittelt. Nach Beudant (*Ann. Chim. Phys.* 8, 5) haben hierauf Temperatur, elektrischer Zustand, Concentration und Volumen der Flüssigkeit, Gestalt und Materie der Gefäfse, Barometerstand und Hygrometerstand keinen Einflufs. Auch Bouchardat (*Ann. Chim. Phys.* 52, 296) erhielt das Kochsalz immer in Würfeln, den Alaun in Oktaedern, nur von verschiedener Gröfse, das Krystallisiren mochte in Gefäfsen von Schwefel, Graphit oder den verschiedenartigsten Metallen vor sich gehen. Am meisten Einflufs zeigt die Gegenwart fremder Stoffe in der krystallisirenden Flüssigkeit. Salmiak, der aus einer Auflösung in reinem

---

* *Benennung der Krystallsysteme von verschiedenen Schriftstellern.*

Weiss:	Mohs:	Naumann:	Breithaupt:	Hausmann:
Regulär	tessularisch	tesseral	tessularisch	isometrisch
4gliedrig oder 2 u. 1axig	pyramidal	tetragonal	tetragonal	mono-dimetrisch
2 u. 2gliedrig oder 1 u. 1axig	prismatisch: orthotyp	rhombisch	holoedrisch-rhombisch	trimetrisch
2 u. 1gliedrig	prismatisch: hemiorthotyp	mono-klinoedrisch	hemiedrisch-rhombisch	trimetrisch
1 u. 1gliedrig	prismatisch: anorthotyp	tri-klinoedrisch	tetartoedrisch-rhombisch	trimetrisch
3 u. 1axig	rhomboedrisch	hexagonal	hexagonal	mono-trimetrisch.

Mitcherlich's Syst.: hemianorthotyp diklinoedrisch.

Wasser in Oktaedern anschiefst, liefert bei Gegenwart von viel Harnstoff Würfel, von wenig Harnstoff oder Boraxsäure Cubo-Oktaeder. Das für sich in Würfeln krystallisirende Kochsalz nimmt, wenn die Auflösung zugleich Harnstoff enthält, die oktaedrische, wenn sie Boraxsäure enthält, die cubo-oktaedrische Form an. Das für sich in Würfeln anschiefsende Chlorkalium liefert bei Gegenwart von etwas Quecksilbersublimat Würfel mit abgestumpften Kanten (*fig. 5*). Die mit wenig Alkali versetzte Alaunlösung gibt keine Oktaeder, sondern Würfel; die mit Salzsäure versetzte Cubo-Ikosaeder (*fig. 20*) und die mit Borax versetzte Cubo-Okto-Dodekaeder (*fig. 8*). Der Eisenvitriol, der für sich nach *fig. 111* anschiefst, liefert, wenn seine Lösung mit Zinkvitriol oder Bittersalz versetzt ist, nach Beudant, Krystalle, welche blofs die i-, u- und c-Flächen zeigen; bei Gegenwart von Kupfervitriol fehlen auch die c-Flächen; bei Gegenwart von Salzsäure, Borax oder phosphorsaurem Natron zeigen dagegen die Krystalle noch mehr Flächen als *fig. 111*. Auch setzt nach Beudant eine mit zartpulvrigem schwefelsauren Bleioxyd gemengte Auflösung von Alaun oder Eisenvitriol in dem Schlamme einfachere, mit wenigern und matteren Flächen versehene Krystalle ab, als für sich, was wohl nicht sowohl mit Beudant von einem mechanischen Einflusse des Pulvers, als von dem chemischen des sich in höchst geringer Menge lösenden schwefelsauren Bleioxyds abzuleiten seyn möchte. Auch die S.13 vom Flufsspath angeführten Fälle zeigen, dafs während seiner Krystallisation zu gewissen Zeiten fremdartige Stoffe zugegen waren. — Nur in einigen Fällen, wie beim mit Zinkvitriol oder Kupfervitriol versetzten Eisenvitriol ist es erwiesen, dafs der fremdartige Stoff mit in die Krystalle übergeht; in den meisten Fällen jedoch, z. B. beim Kochsalz mit Harnstoff, scheint dieses nicht der Fall zu seyn, und die Einwirkung dieser Stoffe ist vielleicht blofs daraus im Allgemeinen zu erklären, dafs ihre Gegenwart in der Flüssigkeit, aus welcher der Körper anschiefst, die Vereinigung seiner Theilchen nach bestimmten Gesetzen veranlafst.

Von der Regel, dafs sämmtliche Krystallgestalten einer Materie demselben Krystallsystem angehören, und sich aus einer und derselben Grundform ableiten lassen, gibt es mehrere Ausnahmen; manche einfache und zusammengesetzte Substanzen sind *dimorph* und vielleicht selbst *trimorph*, d. h. sie liefern je nach den Umständen 2 oder vielleicht selbst 3 verschiedene Gruppen von Krystallgestalten, welche auf 2 oder 3 verschiedene Systeme oder wenigstens verschiedene Grundformen zurückzuführen sind. Das Nähere s. unter Affinität.

Indem es nur wenige Krystallsysteme gibt, und dagegen mehrere Tausend krystallisirbare Materien, so kommt einerlei Krystallsystem nothwendig sehr vielen, übrigens sehr von einander abweichenden Materien zugleich zu, und bestimmte einzelne Formen desselben Systems wiederholen sich bei sehr verschiedenartigen Materien. Gehören die Formen verschiedener Materien dem regulären Krystallsystem an, so kann sich wegen Gleichheit der 3 Axen keine Winkelverschiedenheit zeigen; die Winkel des regulären Oktaeders bleiben immer dieselben, dasselbe bestehe aus Alaun oder Salmiak oder Diamant. Da hingegen bei den übrigen Systemen eine Ungleichheit der Axen statt findet, und diese Ungleichheit bei verschiedenen Materien eine verschiedene ist, so sind hiermit auch bald gröfsere bald geringere Winkelverschiedenheiten bei den, verschiedenen Materien angehörenden, Krystallen gegeben. So ist das quadratische Oktaeder des Anatas (*fig. 21*) spitz, das des Zirkons (*fig. 23*) stumpf, weil bei ersterem die Hauptaxe länger, bei letzterem kürzer ist, als die 2 Seitenaxen. Oft sind jedoch diese Winkelverschiedenheiten äufserst gering; so hat die stumpfe Seitenkante der rhombischen Säule des Bittersalzes (u : u' *fig. 71*) 90° 30'; des Zinkvitriols (u : u' *fig. 73*) 91° 7', und der Winkel der Scheitelkanten des stumpfen Rhomboeders (r' : r') beträgt beim Kalkspath 105° 5', beim Manganspath 106° 51',

beim Eisenspath 107° 2', beim Bitterspath 107° 22' und beim Zinkspath 107° 40'. Doch hängt diese Aehnlichkeit der Winkel oft mit einer Aehnlichkeit der chemischen Mischung zusammen. s. Isomorphismus unter Affinität.

Innerer Bau, Textur der Krystalle.

Fast alle Krystalle sind nach gewissen in geraden Ebenen liegenden Richtungen leichter trennbar, *spaltbar*, als nach anderen, sie zeigen 1 bis 7 sich unter bestimmten Winkeln durchschneidende *Blätterdurchgänge*. Diese verschieden leichte Trennbarkeit einer krystallischen Masse nach gewissen Richtungen zeigt sich nicht nur bei der mechanischen Einwirkung, sondern nach Daniell (*Schw.* 19, 38 u. 194) auch bei der chemischen, sofern, wenn man mit krystallischem Gefüge versehene, aber äufserlich unförmliche Massen von verschiedenen Körpern in eine auflösende Flüssigkeit bringt, die nicht zu rasch einwirkt, das unaufgelöst bleibende Stück theils nach der Richtung der Blätterdurchgänge Reifen und Vertiefungen zeigt, theils eine der Hauptformen des Krystallsystems, zu welchem die Materie gehört, ziemlich deutlich annimmt. Auch wenn man Stücke von Grauspiefsglanzerz in bereits geschmolzenes Schwefelantimon bringt, und zur Hälfte schmelzen lässt, so erscheint das Ungeschmolzene in einzelnen Krystallen. Faraday (*Schw* 32, 481). Hierher gehören auch die Widmannstädten'schen Figuren und das *Moiré metallique*, d. h. den Blätterdurchgängen entsprechende Zeichnungen, welche hervortreten, wenn man auf Meteoreisen oder auf verzinntes Eisenblech Säuren einwirken läfst. Die deutlicheren Blätterdurchgänge eines Körpers entsprechen meistens den Flächen der einen oder andern Hauptform des Krystallsystems, dem derselbe angehört, die minder deutlichen andern, weniger wichtigen, Flächen desselben Systems. So hat der Flufsspath 4 Blätterdurchgänge, welche den 8 Flächen des regelmäfsigen Oktaeders oder den 4 des regelmäfsigen Tetraeders entsprechen; die 3 Blätterdurchgänge des Schwerspaths (*fig. 49*) sind mit den Flächen p, u und u' der geraden rhombischen Säule parallel, die 3 des Kalkspaths mit den 6 r-Flächen des stumpfen Rhomboeders (*fig. 141*) u. s. w. Bei verschiedenen Krystallen derselben Materie fehlt oft der eine oder andere minder deutliche Blätterdurchgang; die bei derselben zu bemerkenden machen jedoch immer genau denselben Winkel untereinander, die äufsere Gestalt sey, welche sie wolle. Verschiedene Stoffe können dieselben Blätterdurchgänge zeigen, wenn sie dem regulären System angehören; findet dies aber nicht statt, so zeigen sie, wenn auch oft nur leise, Unterschiede in den Richtungen ihrer Blätterdurchgänge. Ein Krystall, den man sich nach seinen deutlichsten oder nach seinen sämmtlichen Blätterdurchgängen zerspalten vorstellt, zerfällt in die sogenannten *einfachen Massentheile, Molecules integrantes,* deren Form ein reguläres oder irreguläres Tetraeder, eine reguläre oder irreguläre dreiseitige Säule, oder ein Parallelepipedum ist. Wenn die Flächen eines Krystalls mit seinen vorzüglichsten Blätterdurchgängen nicht parallel laufen (sogenannte *secundäre Krystallform*), so kann man durch Spaltung nach letzteren an bestimmten Puncten eine äufsere Hülle, die sogenannte *secundäre Masse,* von dem in der Mitte befindlichen *Krystallkern, Nucleus* trennen, dessen Flächen den wichtigsten Blätterdurchgängen entsprechen. Diese Form wird von Hauy (*Traité de mineralogie T. 1*) als die *primitive Form* angesehen, welche sich gleichsam zuerst gebildet habe; auf die Flächen derselben seyen Lamellen aufgelagert, die entweder aus einfachen Massentheilen bestehen, oder aus Verbindungen derselben zu *zusammengesetzten Massentheilen* (*Molecules soustractives*), und die unter gewissen Gesetzen einer von den Kanten oder Ecken aus statt findenden Abnahme der Lamellen die secundäre Form hervorgebracht haben. Doch ist dies blofs ein theoretischer Ausdruck, welcher von Hauy zu der Berechnung der Bildung der secundären Flächen angewandt ist, da sich findet, dafs die Krystalle bei ihrer ersten Entstehung dieselbe Form zeigen, wie

nach der vollständigen Ausbildung. Auch lassen sich nach Weiss ohne eine solche naturwidrige Hypothese aus dem blofsen Verhältnisse der Lineardimensionen eines Krystalls die Winkel seiner verschiedenen primitiven und secundären Flächen berechnen. — Die atomistische Ansicht sucht den Bau der Krystalle aus einer bestimmten Gestalt entweder der Atome selbst oder, wenn man sie sich als Kugeln denkt, der Vereinigung von mehreren zu erklären; s. Affinität. Die Dynamiker gehen zum Theil von der Ansicht aus, jeder feste Körper unterscheide sich dadurch von einem flüssigen, dafs die Cohäsion seiner Theilchen nach verschiedenen Richtungen hin eine ungleichförmige ist, dafs ferner bei einem Krystall diese Richtungen sich nach geraden, polarischen Linien durch die ganze Masse ausbreiten.

Adhäsion.

Diejenige Anziehungskraft, welche nur in unmefsbar kleinen Entfernungen zwischen ungleichartigen Körpern statt findet, und deren Erfolg ist Vereinigung der Körper zu einem ungleichartigen Ganzen, dem *Gemenge* oder der *mechanischen Verbindung*, welches sich meistens durch mechanische Kraft trennen läfst.

Sie scheint unter allen Materien, auch unter den unwägbaren, statt zu finden, doch in verschiedenem Grade. — Ueber die Adhäsion der unwägbaren Stoffe an wägbare s. diese Materien. — Bei der Adhäsion wägbarer Stoffe gegen einander sind folgende Fälle zu unterscheiden:

1. Adhäsion elastischer Flüssigkeiten untereinander. *Diffusion der Gase.*

Alle Gase, soweit sie unter den gegebenen Umständen keine chemische Verbindung mit einander eingehen, vertheilen sich auch bei vollkommener äufserer Ruhe und bei sehr verschiedenem specifischen Gewichte durch einander bis ein gleichförmiges Gemeng entstanden ist. Verbindet man z. B. mittelst eines 10 Zoll langen und $1/_{20}$ Zoll weiten geraden Glasrohrs 2 Flaschen, von welchen die obere mit Wasserstoffgas, Stickgas, Luft oder Stickoxydgas und die untere mit dem schwerern kohlensauren Gase gefüllt ist, oder die obere mit Wasserstoffgas, die untere mit Luft, Stickgas, Sauerstoffgas oder Stickoxydgas, so zeigt sich nach einigen Stunden etwas von dem schwereren Gase in der obern Flasche, und nach mehreren Tagen halten beide Flaschen beide Gase in demselben Verhältnisse. Dalton (*Phil. Mag.* 24, 8). Dasselbe Resultat erhielt Berthollet (*Mem. d'Arcueil* 2, 463) mit einer 10 Zoll langen und $1/_5$ Zoll weiten Röhre im Keller, wo kein Temperaturwechsel statt fand, der eine Bewegung der Gase hätte veranlassen können. Wenn Wasserstoffgas das im obern Gefäfs enthaltene leichtere Gas war, so zeigten sich die 2 Gase schon in 1—2 Tagen überall gleichförmig gemengt; wenn sich aber Luft, Stickgas oder Sauerstoffgas im obern und kohlensaures im untern Gefäfs befand, so waren einige Wochen zur vollständigen Vermengung erforderlich.

Läfst man einen horizontal liegenden, mit einem Gase gefüllten Cylinder mittelst einer knieförmig gebogenen Röhre so mit der äufseren Luft communiciren, dafs die Röhre nach unten steht, wenn das Gas leichter, nach oben, wenn es schwerer als die Luft ist, so entweicht das Gas allmälig aus dem Cylinder und wird durch Luft ersetzt und zwar sind nach Graham

Spec. Gewicht		von 100 Maafs Gas in 4 Stunden,	in 10 Stunden verschwunden:
1	Wasserstoffgas	81,6	94,5
8	Sumpfgas	43,4	62,7
8,5	Ammoniakgas	41,4	59,6
14	Oelbildendes Gas	34,9	48,3
22	Kohlensaures Gas	31,6	47
32	Schwefligsaures Gas	27,6	46
35,4	Chlorgas	23,7	39,5

Hiernach entweichen die Gase um so schneller, je leichter sie sind, und ihre Verbreitungsfähigkeit oder Diffusibilität verhält sich wahrscheinlich verkehrt wie die Quadratwurzel ihres spec. Gewichts. So entweichen in 2 Stunden 47 Maafs Wasserstoffgas, also soviel, wie vom kohlensauren in 10 St. Dieses Zeitverhältnifs von 1 : 5 entspricht ungefähr der Quadratwurzel von 1 (spec. Gew. des Wasserstoffgases) und von 22 (spec. Gew. des kohlensauren Gases). Graham.

Enthält der Cylinder ein Gemenge von 2 Gasen, so entweicht daraus das diffusiblere in stärkerem Verhältnifs in die Luft, als wenn es sich allein im Cylinder befände, und das weniger diffusible in schwächerem. So entweichen von 50 Maafs Wasserstoffgas und 50 ölbildendem Gas in 10 St. 47,7 Maafs des ersteren und 12,5 des letzteren; ebenso 47 Maafs Wasserstoffgas und 20 kohlensaures Gas, wiewohl in diesen Fällen die Oeffnung der knieförmigen Röhre nach unten gerichtet ist; ferner in 4 Stunden: 26,8 Maafs Sumpfgas und 12,5 kohlensaures Gas; ebenso 22,8 Sumpfgas und 18,6 ölbildendes Gas. — Hält eine obere Flasche Wasserstoffgas und ölbildendes zu gleichen Maafsen, und eine damit durch eine Röhre verbundene 7 mal geräumigere untere kohlensaures Gas, so zeigt sich nach 10 Stunden in der oberen aufser kohlensaurem Gas ein 4fach so grofses Volumen ölbildendes als Wasserstoffgas, welches also seiner viel gröfern Leichtigkeit ungeachtet sich doch rascher in der untern Flasche verbreitet hat. Graham (*Q. J. of Sc.* 6, 74; auch *Schw.* 57, 215).

Auf dieselbe Weise verhalten sich auch die Dämpfe unter sich und gegen die permanenteren elastischen Flüssigkeiten.

Haben sich einmal verschiedene elastische Flüssigkeiten gleichförmig durch einander vertheilt, so trennen sie sich nicht mehr ihrem verschiedenen specifischen Gewichte gemäfs bei noch so langer Ruhe, wie schon Priestley zeigte.

Diese Gemenge unterscheiden sich dadurch wesentlich von allen übrigen Gemengen, dafs ihre heterogene Natur nicht durch die Augen erkannt werden kann, dafs sie das Licht ohne alle Trübung hindurch lassen und dafs man sie nicht wohl durch mechanische Mittel scheiden kann. Allein eine Gasart läfst sich von einer andern, wenn sie nicht gefärbt sind, durch das Auge nicht unterscheiden, sie ist unsichtbar, und ein Glasgefäfs hat dasselbe Ansehen, es sey luftleer oder mit irgend einem farblosen Gase gefüllt. Wenn sich nun 2 Gase vermöge der Adhasion so vollständig durch einander vertheilt haben, wie dieses nach ihrer grofsen Beweglichkeit und Feinheit möglich ist, so ist an keine Erkennung ihrer heterogenen Natur zu denken, und auch die Farbe, die einigen Gasen zukommt, wird bei dieser höchst feinen Mengung so vertheilt, dafs selbst das bewaffnete Auge nicht im Stande ist, die gefärbten und ungefärbten Gastheilchen zu unterscheiden. Wegen dieser

feinen Vertheilung wird auch das Licht im Gasgemenge gleichförmig gebrochen und geht klar hindurch; und so hindert auch diese Feinheit eine mechanische Scheidung, es müste denn Siebe geben, welche feinere Gase durchlassen, andere nicht. — Diese Eigenthümlichkeit der Gasgemenge hat mehrere Physiker veranlaſst, über ihre Natur folgende abweichende Ansichten aufzustellen:

1. Berthollet, Murray u. A. betrachten dieselben als eine lose *chemische* Verbindung. Allein es fehlen den Gasgemengen alle übrige Charactere einer chemischen Verbindung: a) Nicht jeder Stoff ist mit jedem andern chemisch verbindbar; Wasser mischt sich z. B. mit Weingeist, nicht mit Oel; dagegen mengt sich jedes Gas, es sey einfach oder zusammengesetzt, mit jedem andern und die Schnelligkeit der Mengung hängt nicht von der chemischen Natur der Gase ab, sondern von ihrem specifischen Gewichte. b) Berthollet betrachtet in Gemäſsheit dieser Ansicht das Verdunsten des Wassers und anderer Stoffe unter ihrem Siedpuncte in der Luft als eine chemische Auflösung. Aber von einem Salze löst sich desto mehr in Wasser, je mehr die Menge desselben beträgt; dagegen verdampft in einem bestimmten Raume gleich viel Wasser, derselbe sey luftleer, oder mit verdünnter oder verdichteter Luft gefüllt, und gerade im letztern Falle, wo doch die Menge des sogenannten Auflösungsmittels, der Luft, am meisten beträgt, am langsamsten. c) Bei den Mengungen der Gase erfolgt keiue Temperaturveränderung, wie diese die wirklichen chemischen Verbindungen begleitet. d) Bei den meisten chemischen Verbindungen tritt Volumensänderung ein, bei den Mengungen der Gase nicht. e) Die lichtbrechende Kraft eines Gasgemenges hält nach Biot u. Arago genau das Mittel zwischen der lichtbrechenden Kraft seiner Gemengtheile, was bei wirklichen chemischen Verbindungen der Gase, z. B. des Wasserstoff- und Stick-Gases zu Ammoniakgas, nicht der Fall ist. f) Bei chemischen Verbindungen zeigt sich häufig Farbenveränderung, bei Gasgemengen nie. g) Ist ein Stoff mit einem andern chemisch verbunden, so vermag ihn ein dritter Stoff meistens schwieriger, bisweilen auch leichter sich anzueignen, als wenn er sich im freien Zustande befindet. So nimmt der Schwefel den Sauerstoff aus dem Stickoxydul erst bei viel höherer, aus der Salpetersäure bei viel niedrigerer Temperatur auf, als aus dem Sauerstoffgase; dagegen bedarf er gerade derselben Temperatur, um sich in einem Gemenge von Stickgas und Sauerstoffgas (der Luft) zu entzünden, wie in reinem Sauerstoffgas. Schwefligsaure Alkalien entziehen der Luft den Sauerstoff eben so leicht, wie dem reinen Sauerstoffgase, nicht aber dem Stickoxydulgase, einer wirklich chemischen Verbindung von Stickstoff und Sauerstoff. Daſs der Phosphor in der Luft seine langsame Verbrennung bei niedrigerer Temperatur zeigt, als im Sauerstoffgas, erklärt sich aus dem verdünnteren Zustande des Sauerstoffgases in der Luft.

2. Nach Dalton ist in den elastischen Flüssigkeiten jedes Atom der wägbaren Materie mit einer Sphäre von Wärme umgeben; eine elastische Flüssigkeit ist demnach als ein Aggregat von Wärmesphären zu betrachten, in deren Mittelpunct sich das wägbare Atom befindet. Nach seiner frühern Annahme zeigen nur die Sphären derselben elastischen Flüssigkeit Repulsion gegen einander, während sie für jede andere elastische Flüssigkeit als nicht existirend angesehen werden können. Daher wäre, abgesehen von den Atomen der wägbaren Materie, die jedoch nur den kleinsten Raum einnehmen, eine elastische Flüssigkeit im Verhältniss zur andern als ein leerer Raum anzusehen, daher sie sich schnell durchdringen müssen. Hiergegen spricht: a) daſs der Erfahrung zufolge diese Durchdringung bei enger Verbindungsröhre mehrere Tage erfordert, da sie der Hypothese zufolge in einem Augenblick vollendet werden müsste; b) daſs bei dieſser Ausdehnung der Gase Erkältung eintreten müsste, und c) daſs sich nach dieser Hypothese häufig die Atome der beiden Flüssigkeiten unmittelbar berühren und also auch, wenn sie Af-

finität gegen einander zeigen, verbinden müssten, was aber bei den meisten elastischen Flüssigkeiten keineswegs statt hat.

Daher nimmt Dalton jetzt an, dass sich die Kugeln der verschiedenen Luftarten und Dämpfe allerdings abstofsen. Er erklärt ihre Mengung aus der ungleichen Gröfse ihrer Kugeln, daher bei ihrer Berührung so lange eine Ungleichheit im Druck auf die verschiedenen Kugeln und eine Bewegung entstehe, bis sie gleichförmig gemengt seyen. — Berechnet man jedoch die Gröfse der Kugeln nach seiner Hypothese, aber nach genauern Versuchen, so findet man, dafs sämmtliche elastische Flüssigkeiten je nach der Gröfse der Gaskugeln in 7 Classen zerfallen, sofern, das Volum der Gaskugeln des Schwefeldampfes gleich 1 gesetzt, das des Sauerstoffgases, ölbildenden Gases, Phosphordampfes u. s. w. genau das 3fache, des Wasserstoff-, Stick- und Chlorgases u. s. w. das 6fache, des salzsauren Gases, Ammoniakgases u. s. w. das 12fache und das einiger andern das 9, 18 und 24fache beträgt. Die Gase, welche einer und derselben Classe angehören, also gleich grofse Kugeln haben, dürften sich daher gar nicht mengen. Vgl. Draper (*Phil. Mag. J.* 13, 241).

Die Mengung der Gase erfolgt auch, wenn sie durch einen porosen Körper von einander getrennt sind. Bei diesem verwickelteren Falle kommt aufser der verschiedenen Diffusibilität der Gase zugleich in Betracht: 1) die Feinheit der Poren, welche vielleicht das Durchdringen des einen Gases leichter gestattet als des andern; 2) die verschieden grofse Adhäsion, welche die Scheidewand gegen die verschiedenen Gase äufsert, vermöge welcher das adhärirendere Gas leichter die Scheidewand durchdringt und, an der entgegengesetzten Fläche angelangt, sich mit dem andern Gase mengt; 3) die verschieden grofse Affinität der Scheidewand gegen die Gase, z. B. des Wassers in der feuchten Blase, wodurch die Gase verschieden leicht absorbirt und zum andern Gase übergeführt werden. Hierher gehören folgende Fälle:

Risse im Glase. Wasserstoffgas, unter einer Glocke, die einen Sprung hat, über Wasser aufbewahrt, entweicht allmälig durch den Rifs in die umgebende Luft, so dafs das Wasser in der Glocke $2^2/_3$ Zoll über das äufsere Niveau steigt. Das rückständige Wasserstoffgas hält 7 Procent Stickgas, kein Sauerstoffgas. Dieselbe Glocke, statt mit Wasserstoffgas, mit Luft, Sauerstoffgas oder Stickgas gefüllt, läfst nichts entweichen. Eben so entweicht das Wasserstoffgas aus Glasflaschen mit gut eingeriebenen Glasstöpseln, wenn diese nicht mit Fett bestrichen sind. Döbereiner (*Ueber neu entdeckte höchst merkwürdige Eigenschaften des Platins. Jena* 1825 S. 15). — Der Sprung darf weder zu eng seyn, wo er kein Wasserstoffgas, noch zu weit, wo er auch andere Gase durchlassen würde; oft wird er während dem Versuche zu weit bei ungleichem Luftdruck. Stülpt man über die mit Wasserstoffgas gefüllte, unten durch Quecksilber gesperrte rissige Glocke eine unversehrte, mit Luft oder kohlensaurem Gas gefüllte, so steigt allmälig das Quecksilber in der innern 1 bis 2 Zoll und sinkt in demselben Verhältnisse in der äufseren; aber bei 2 Zoll Quecksilberhöhe fängt die Luft an, durch den Sprung einzudringen. Hält die innere rissige Glocke Luft und die äufsere Wasserstoffgas, so steigt das Quecksilber in der äufseren und sinkt in der inneren, ein Beweis, dafs das Wasserstoffgas sich auch seinem spec. Gewichte entgegen durch den Sprung bewegt. Magnus (*Pogg.* 10, 153). — Wofern gezeigt worden wäre, dafs dem rückständigen Wasserstoffgase keine Spur von Luft oder Kohlensäure beigemengt ist, was jedoch Graham bezweifelt, der annimmt, dafs von beiden Seiten ein Austausch erfolge, so würden diese Versuche es wahrscheinlich machen dass, die kleineren Atome des Wasserstoffes durch Zwischenräume zu dringen vermögen, die für die gröfseren Atome der Kohlensäure u. s. w. undurchgänglich sind. — Flaschen, über Quecksilber zu $^4/_5$ mit Knallgas, einem Gemenge von 1 Maafs Sauerstoff- und 2 Maafs Wasserstoffgas, gefüllt, mit Glasstöpseln ohne Fett gut verschlossen, in Quecksilber umgestülpt, so dafs

dieses aufsen etwas niedriger steht als innen, und in einem dunkeln Schranke 15 Monate lang aufbewahrt, halten noch ein gleiches Volumen Gas, $^4/_5$ der Flasche betragend, doch ist dasselbe ein Gemenge von ungefähr gleich viel Knallgas und gemeiner Luft. Also war ein Austausch von Knallgas und gemeiner Luft eingetreten, sowohl zwischen Glas und Quecksilber hindurch an den innern und an den äufsern Wandungen der Flasche, als auch durch die Zwischenräume zwischen Glasmündung und Stöpsel. FARADAY (*Qu. J. of Sc.* 22, 220; auch *Pogg.* 8, 124; auch *Kastn. Arch.* 9, 398).

Irdenzeug, unglasirtes Wedgwood. Entwickelt man ein Gas aus irdenen Retorten, oder leitet es durch irdene Röhren, so entweicht ein Theil desselben durch die Poren und wird durch, von aufsen eindringende Luft, oder, wenn sich die irdenen Gegenstände im Feuer befinden, durch Stickgas und kohlensaures Gas ersetzt. — Erhitzt man in einer irdenen Retorte, welche, unter Wasser getaucht, beim Einblasen keine Luft durchläfst, wohl aber bei dem durch die Luftpumpe erzeugten stärkeren Luftdruck, Wasser, Kalkhydrat oder feuchten Thon bis zum Glühen, oder nur bis über den Siedpunct des Wassers, so entwickelt sich aus derselben sehr wenig Wasser, welches gröfstentheils durch die Poren entweicht, dagegen eine bisweilen $^9/_{10}$ vom Gewicht des angewandten Wassers betragende Menge atmosphärischer Luft, meistens etwas weniger Sauerstoffgas und dafür kohlensaures Gas (des Kohlenfeuers) haltend. Befindet sich die Retorte in einer mit Quecksilber gesperrten Glasglocke, in deren obere Mündung der Retortenhals mit dem Gasentwickelungsrohr luftdicht eingekittet ist, und erhitzt man die Retorte mittelst einer grofsen Linse, so entwickelt sich wiederum reichlich Luft, über dem Quecksilber sammelt sich Wasser und das Quecksilber steigt, bei dichten Retorten $3^1/_2$ Zoll, bei porosen minder hoch, weil eben die Luft der Glocke den hydrostatischen Gesetzen zuwider in die Retorte dringt. Hält die Glocke statt Luft Wasserstoffgas oder Stickoxydgas, so steigt das Quecksilber ebenfalls, und aus der Gasentwickelungsröhre erhält man diese Gase. Aus demselben Grunde erhält man beim Durchleiten von Wasserdampf durch ein glühendes irdenes Pfeifenrohr ein von der gemeinen Luft wenig abweichendes Gasgemenge. Wie irdene Gefäfse verhalten sich auch Gefäfse von Kreide oder weifsem Marmor. PRIESTLEY (*Exper. and Observ.* 3, 29). — Glüht man Braunstein in einer Wedgwood-Retorte und fängt das sich entwickelnde Gas in verschiedenen Antheilen auf, so hält der erste Antheil 22, der zweite 25, der dritte 26, der vierte 44,75, der fünfte 44, der sechste 46,5, der siebente 41 und der achte 18,25 Procent Sauerstoffgas; die ersten Antheile waren noch mit der Luft des Gefäfses verunreinigt, die spätern mit dem eingedrungenen Gemenge von Stickgas und kohlensaurem Gas, dessen Menge mit der Erweiterung der Poren durch die gesteigerte Hitze (und mit der durch die Ausdehnung der Gase vermehrten Diffusibilität derselben, GRAHAM) immer mehr zunahm, PFAFF (*Schw.* 18, 80). — Aus dieser Mengung der Gase durch Irdenzeug hindurch erklären sich die unrichtigen Ergebnisse älterer Versuche, nach welchen Wasserdampf, durch glühende Röhren geleitet, in Stickgas verwandelt, oder Chlorsilber, mit trockener Kohle in Retorten geglüht, reducirt werden sollte.

Gyps. Giefst man das eine Ende einer Röhre mit Gypsbrei aus, füllt sie nach dem Erhärten und Trocknen desselben mit einem Gase, sperrt das untere Ende mit Quecksilber, und setzt das obere Ende der Luft aus, oder einem andern unter einer Glocke befindlichem Gase, so dringt das innere Gas heraus, das äufsere hinein, und zwar im umgekehrten Verhältnifs von der Quadratwurzel ihrer Dichte. So werden 3,87 Maafs Wasserstoffgas, die heraustreten, durch 1 Maafs eintretende Luft ersetzt. Die Dichtigkeit der Luft = 1 gesetzt, ist die des Wasserstoffgases 0,0668; die Quadratwurzeln sind 1 und 0,2623; 0,2623 : 1 ist ziemlich genau = 1 : 3,87. Auch durch biegsamen Dolomit, Stein-

kohle, Holz und trocknen Kork erfolgt die Diffusion, jedoch durch letzteren sehr langsam. GRAHAM (*Phil. Mag. J.* 2, 175, 269 und 351; Ausz. *Pogg.* 28, 331); desgl. in seinem Lehrbuch der Chemie 1, 83. THOMSON's Bemerkungen hierüber (*Phil. Mag. J.* 4, 321).

Federharz. Eine Federharzplatte, über die weite Mündung einer mit Wasserstoffgas gefüllten Flasche gebunden, und der Luft dargeboten, wird bald einwärts gedrückt bis zum Platzen. Hält die Flasche Luft und befindet sie sich in einem mit Wasserstoffgas gefüllten Raume, so erfolgt umgekehrt das Aufblähen und Platzen nach aufsen. Ein völlig leerer verschlossener Federharzbeutel schwillt nicht in Wasserstoffgas an; aber wohl, wenn er nur sehr wenig Luft hält. Fast alle Gase, nur nicht Stickgas, verhalten sich gegen die Luft wie Wasserstoffgas, nur in verschieden hohem Maafse; sie durchdringen das Federharz verschieden schnell, um sich der Luft beizumengen. Um diese verschieden schnelle Durchdringung zu messen, bindet man über den kürzern trichterförmig erweiterten Schenkel einer heberförmig gebogenen Glasröhre eine Federharzplatte, giefst durch den andern sehr langen Schenkel Quecksilber ein, so dafs zwischen diesem und dem Federharz noch Luft bleibt, und bringt den kürzern Schenkel im Quecksilberapparat unter eine mit dem zu untersuchenden Gase gefüllte Glocke. Indem dieses durch das Federharz zur Luft gelangt, und deren Volumen vergröfsert, treibt es das Quecksilber im längern Schenkel in die Höhe, selbst bis zu 63 Zoll und wohl noch höher, wenn die Federharzmembran einen stärkern Druck ohne Platzen aushielte. Hierbei findet es sich bei Anwendung verschiedener Gase, dafs vom Ammoniakgas in 1 Minute so viel zur Luft dringt, wie vom hydrothionsauren in $2\frac{1}{2}$, vom Cyangas in $3\frac{1}{2}$, vom kohlensauren in $5\frac{1}{2}$, vom Stickoxydulgas in $6\frac{1}{2}$, vom Arsenikwasserstoffgas in $27\frac{1}{2}$, vom ölbildenden Gas in 28, vom Wasserstoffgas in $37\frac{1}{2}$ Minuten, vom Sauerstoffgas in 1 Stunde und 53 Minuten und vom Kohlenoxydgas in 2 Stunden und 40 Minuten. Das Federharz scheint demnach die Gase verschieden leicht zu absorbiren; vom kohlensauren nimmt es sein gleiches Volumen auf, und schwillt dadurch an. MITCHELL (*J. Roy. Inst.* 2, 101).

Thierische Häute. Eine feuchte Harnblase oder Goldschlägerhaut verhält sich wie eine Federharzplatte. MITCHELL. — Eine feuchte Harnblase, mit Steinkohlengas oder Luft zu $\frac{2}{3}$ gefüllt, schwillt, in kohlensaurem Gas aufgehängt, auf und platzt endlich. Hierbei können sich gegen 40 Procent kohlensaures Gas dem Steinkohlengas beimengen, während von diesem nur sehr wenig in die Atmosphäre von Kohlensäure austritt. Also absorbirt das Wasser der feuchten Blase Kohlensäure und haucht sie auf der innern Seite wieder aus. GRAHAM (*Qu. J. of Sc.* 6, 88; auch *Schw.* 57, 227; Ausz. *Pogg.* 17, 347). — Eine Luft haltende ganz trockene Harnblase schwillt im kohlensauren Gas nicht an; eine mäfsig feuchte stärker als eine ganz durchnässte; denn je dünner die Wasserschicht ist, welche das kohlensaure Gas absorbirt, desto schneller gelangt dieses auf die entgegengesetzte Fläche. Ist die Luft haltende Blase mit Weingeist befeuchtet (welcher die Kohlensäure noch reichlicher absorbirt, als Wasser) so schwillt sie in kohlensaurem Gas so schnell, doch nicht schneller an, als die mit Wasser befeuchtete, doch verliert sie durch den Weingeist, der Zusammenschrumpfen bewirkt, bald ihre Fähigkeit, Gase durchzulassen. Einreiben von Anis- oder Oliven-Oel (welche kein kohlensaures Gas absorbiren) hindert das Aufschwellen der Blase. — Die Luft haltende feuchte Blase schwillt noch rascher in hydrothionsaurem Gase an, als in kohlensaurem; ist sie in letzterem möglichst aufgeschwellt, so schwillt sie dann in hydrothionsaurem Gas noch mehr auf, während sie, der Luft dargeboten, wieder ihr ursprüngliches Volumen annimmt. Auch in Sauerwasser (Wasser, welches kohlensaures Gas absorbirt enthält) schwillt die lufthaltige Blase an, doch langsamer als in kohlensaurem Gas. — Eine

Schimmblase schwillt unter obigen Umständen noch stärker an, als eine Harnblase; dagegen zeigt sich diese Erscheinung nicht bei dem Häutchen des Hühnereis und bei weifsgegerbtem Schafleder, welches letztere Luft und kohlensaures Gas gleich leicht hindurch läfst, BAUMGARTNER (*Zeitschrift Ph. Math.* 8, 9). — Diese Versuche zeigen, dafs sich Gase in Blasen nicht unverändert aufbewahren lassen.— Bindet man über das erweiterte obere Ende einer Glasröhre Blase, füllt sie mit Wasser und stellt ihr unteres Ende in Quecksilber, so erhebt sich dieses 3 Zoll hoch in die Röhre, weil das durch die Blase dringende Wasser an der Luft verdunstet; hat aber das Quecksilber diese Höhe erreicht, so lassen die Poren der Blase Luft hindurch, womit sein weiteres Steigen aufhört. MAGNUS (*Pogg.* 10, 157). Nach FISCHER (*Pogg* 11, 130), der sich vielleicht einer stärkeren Blase bediente, kann das Quecksilber 12 Zoll hoch und höher steigen; es gelangt endlich bis an die Blase, während das Wasser, bis auf einen geringen schleimigen Rückstand, verdunstet ist. Bietet man eine oben zugeschmolzene, unten mit Blase zugebundene, ganz mit Wasser gefüllte Röhre der Luft dar, so wird die Blase durch Verdunsten des Wassers nach innen gedrückt, es dringt Luft ein, aber nicht in Blasen, sondern vom Wasser absorbirt, die sich oben dann wieder in Gasform ausscheidet, bis endlich alles Wasser verdunstet und die Röhre mit Luft gefüllt ist. FISCHER.

2. Adhäsion elastischer Flüssigkeiten an feste Körper.

1. Holz und andere feste, Körper in Wasser und andere Flüssigkeiten getaucht, zeigen sich mit Luftblasen bedeckt.

2. Das feste Anhängen einer dünnen Schicht von Luft und Wasserdampf an die Wandungen der Glasröhre ist die Ursache von der Schwierigkeit, Barometer und Thermometer frei von Luft und Wasser zu erhalten. Diese dünne Schicht läfst sich nicht durch Auspumpen entfernen, sondern blofs durch das Kochen des Quecksilbers, dessen Dämpfe dann mit denen des Wassers und mit der Luft entweichen. Dafs das unausgekochte Quecksilber frei von Luft und Wasser ist, und daher zu der erwähnten Schwierigkeit nichts beiträgt, ergiebt sich unter Anderem daraus, dafs wenn man eine oben mit einer weiten Kugel versehene enge Barometerröhre mit Quecksilber auskocht, in unausgekochtem Quecksilber umkehrt und neigt, wo das ausgekochte Quecksilber der Röhre nicht hinreicht, die Kugel zu füllen, sondern viel unausgekochtes hinzutritt, bei nachherigem Aufrechtstellen das Barometer seinen früheren Stand behält. BELLANI (*Brugn. Giorn.* 16, 20).

3. Dieses Vermögen fester Körper, elastische Flüssigkeiten auf ihrer Oberfläche zu fixiren, nimmt bedeutend zu, wenn dieselben durch Pulvern derselben vergröfsert wird. Alle gepulverte Körper sind mehr oder weniger hygroskopisch, d. h. sie überziehen sich, der Luft dargeboten, auch wenn sie nur wenig Wasserdampf hält, mit einer Schicht von verdichtetem Wasserdampf und zugleich von verdichteter Luft, wodurch ihr Gewicht um einige Procent zunehmen kann. Manchen Körpern scheint die Fähigkeit zuzukommen, auf ihrer Oberfläche vorzugsweise das Sauerstoffgas der Luft zu verdichten.

3. Adhäsion tropfbarer Flüssigkeiten unter einander.

1. Das Ausbreiten des Wassers über die Oberfläche des Quecksilbers ist gröfstentheils hieraus zu erklären.

2. Ist eine tropfbare Flüssigkeit sehr fein durch eine andere vertheilt, so entsteht, wenn sie einzeln durchsichtig sind, eine trübe, oft milchartige Flüssigkeit, *Suspension*, aus welcher sich die beiden Körper nur langsam, ihrem verschiedenen specifischen Gewichte folgend, scheiden. (Ein mit flüchtigem Oel überladenes destillirtes Wasser).

4. Adhäsion zwischen tropfbaren Flüssigkeiten und festen Körpern.

1. Bringt man eine Platte eines festen Körpers auf die Oberfläche einer Flüssigkeit, so kostet es eine gewisse, durch Gewichte bestimmbare Kraft, beide wieder zu trennen. Solche Versuche sind von GUYTON MORVEAU in der *Encyclopédie methodique Paris 1786* beschrieben. (Eine complicirte Wirkung von Cohäsion und Adhäsion ist das Zusammenhalten zweier Platten, zwischen die man eine Lage Wasser oder Oel gebracht hat).

2. Die flüssigen Körper hängen sich, ihrer Schwere und Cohäsion entgegenwirkend, an die festen Körper an, und steigen an ihnen hinauf. Concaver Stand des Wassers im Glase; Schreiben; Mahlen; Haarröhrchenanziehung; Fliefspapier; Veraische Maschine. Aus der Höhe des Aufsteigens bei gleicher Entfernung der Wände des festen Körpers läfst sich ebenfalls die Adhäsion messen. — Irdene Krüge, mit Wasser gefüllt, welches kohlensaures Natron gelöst enthält und unter starkem Druck mit kohlensaurem Gas beladen ist, verhalten sich, je nachdem sie verschieden gut gebrannt sind, wie folgt: a) Nicht ganz gut gebrannt: das Wasser mit dem gelösten kohlensauren Natron wird durch den Druck des entwickelten kohlensauren Gases allmälig völlig durch die Poren ausgetrieben. Beim Oeffnen des trocken gewordenen Gefäfses entweicht das Gas mit Gewalt. Also geht das Wasser leichter durch sehr enge Poren als das kohlensaure Gas, weil letzteres mit Wärmesphären umgeben ist. b) Aus noch schlechter gebrannten Krügen entweicht das Gas, während das Wasser ganz oder gröfstentheils zurückbleibt; denn bei hinreichend grofsen Poren entweicht das Gas, als der beweglichere Körper, schneller als das Wasser. c) Ist der Krug nur ganz schwach geglüht, so treten Gas und Wasser zugleich aus, ersteres, so lange noch der Druck des Gases statt findet, in Gestalt eines feinen Regens oder einer Wolke. JEFFREY (*Phil. Mag. J.* 16, 10). — Risse im zugeschmolzenen Ende einer Glasröhre durch Erhitzen und Benetzen mit Wasser erzeugt, haben viererlei Feinheit: a) Die weitesten lassen das Wasser durch, wenn sie sich in der Luft befinden. b) Engere blofs dann, wenn sie in Wasser eingetaucht sind. c) Noch engere gestatten blofs dann ein Durchströmen, wenn die Flüssigkeiten innerhalb und aufserhalb von verschiedener chemischer Natur und zur chemischen Mischung geneigt sind, jedoch ohne dafs ein Steigen der Flüssigkeit statt fände, wie bei der Endosmose; es verdunstet durch sie an der Luft das Wasser nicht. d) Bei noch engeren zeigt sich einzig bei folgendem galvanischen Verfahren ein Durchgang: die Röhre hält eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd mit Platindrath, das äufsere Gefäfs Wasser mit Zink; Zink mit Platin metallisch verbunden; hier setzt sich in 24 Stunden an den Platindrath etwas Silber und im Wasser bildet sich sehr wenig salpetersaures Zinkoxyd. N. FISCHER (*Pogg.* 11, 132).

3) Wird durch eine mechanische oder chemische Kraft ein fester Körper in fein vertheilter Gestalt durch eine Flüssigkeit zerstreut, so entsteht wieder eine *Suspension*, aus welcher sich der feste Körper, durch die Adhäsion gegen den flüssigen zurückgehalten, oft nur langsam absondert. — Auf der Absonderung des suspendirten Körpers von der Flüssigkeit a) durch ruhiges Hinstellen, und Abgiefsen der Flüssigkeit vom Bodensatz oder Abheben desselben mittelst eines Hebers beruht das *Subsidiren* und *Decanthiren*; b) durch Vereinigung vermittelst eines dritten Körpers zu gröfsern nicht mehr suspendirbaren Massen, das *Clarificiren* oder *Schönen*, c) durch Hindurchgiefsen der Suspension durch einen feinlöcherigen Körper, der etwa noch Adhäsion gegen die suspendirte Materie zeigt, das *Durchseihen* oder *Filtriren*.

4. *Endosmose.* Sind zwei tropfbare Flüssigkeiten, welche fähig sind, sich mit einander zu mischen, durch eine porose Scheidewand getrennt; so durchdringt jede dieselbe um sich der anderen Flüssigkeit beizumischen,

jedoch erfolgt dieses meistens in ungleichem Verhältnisse, so dafs das Volumen der einen Flüssigkeit zu, das der anderen abnimmt; aber auch der letztern hat sich von der erstern beigemischt. Die überwiegende Strömung wird von DUTROCHET die *Endosmose* genannt, die schwächere die *Exosmose;* von der zunehmenden Flüssigheit sagt man daher, sie zeige die Endosmose, oder die andere Flüssigkeit gehe zu ihr. Dieses ungleiche Durchdringen ist vorzüglich aus der verschieden grofsen Adhäsion der Scheidewand gegen die 2 Flüssigkeiten zu erklären; die vermöge gröfserer Adhäsion leichter eindringende mufs reichlicher an die entgegengesetzte Fläche gelangen, wo sie dann von der anderen Flüssigkeit aufgenommen wird. Aufserdem kommt vielleicht noch die verschiedene Viscosität der Flüssigkeiten in Betracht. Die Versuche werden meistens so angestellt, dafs man eine Glasröhre oder einen umgekehrten Trichter, unten mit einer Scheidewand verschlossen und mit der einen Flüssigkeit gefüllt, in ein Gefäfs bringt, welches die andere enthält, so dafs beide Flüssigkeiten in gleicher Höhe stehen; je nach ihrer Natur steigt die Flüssigkeit im innern oder im äufsern Gefäfs, oder, wenn sich beide Strömungen das Gleichgewicht halten, ändert sich die Höhe nicht, obgleich sich beide Flüssigkeiten allmälig gleichförmig mischen. Das hierüber Beobachtete, nach der Natur der Scheidewände geordnet, folgt:

a. *Gebrannte Thonplatte.* Die Endosmose geht von Wasser zu wässriger schwefliger Säure von 1,02, zu verdünnter Schwefelsäure von 1,054 spec. Gew. und zu wässriger Hydrothionsäure; umgekehrt geht sie bei jeder Temperatur und Concentration von wässriger Kleesäure und Weinsäure zu Wasser. DUTROCHET.

b. *Federharz.* Durch mit Federharz überzogenes Zeug geht die Endosmose von Weingeist zu Wasser, erst langsam, dann nach der Veränderung des Federharzes durch den Weingeist rasch; aber zugleich wird durch einen entgegengesetzten Strom der Weingeist immer verdünnter. DUTROCHET. Eine mit Aether gefüllte Federharzflasche entleert sich allmälig in Weingeist oder Wasser; eine mit Weingeist gefüllte schwillt in Aether auf, entleert sich in Wasser; eine mit Wasser gefüllte schwillt in Aether und Weingeist an. Also lässt das Federharz den Aether am leichtesten durch, dann den Weingeist, am wenigsten das Wasser, MITCHELL (*J. Roy. Inst.* 2, 112 u. 317).

c. *Harnblase.* Die Endosmose geht bei 10° C. von Wasser zu verdünnter Schwefelsäure von 1,093 spec. Gw.; dagegen umgekehrt bei Schwefelsäure von 1,054 spec. Gew. Sie geht von wässriger schwefliger Säure von 1,02 spec. Gew. zu Wasser; doch zerfressen beide Säuren bald die Blase, worauf sich die Flüssigkeiten ins Niveau stellen. DUTROCHET. Wässrige Hydrothionsäure geht nach DUTROCHET zu Wasser; nach MITCHELL erfolgt der Austausch ohne Aenderung des Volumens. Bei 10° zeigt Salzsäure von 1,017 spec. Gew. mit Wasser Gleichgewicht; ist sie stärker, z. B. 1,02, so geht das Wasser zu ihr; ist sie schwächer, z. B. 1,015, so geht sie zum Wasser; bei 22° bedarf sie einer Verdünnung bis zu 1,002 spec. Gew., wenn die Endosmose von ihr zum Wasser gehen soll. DUTROCHET. Bei 10° zeigt Salpetersäure von 1,09 spec. Gew., Gleichgewicht; bei einer Säure von 1,12 und mehr spec. Gew. geht das Wasser zur Säure; bei 1,08 und weniger geht die Säure zum Wasser. DUTROCHET. Wässrige Kleesäure geht bei jeder Concentration und Temperatur zum Wasser, um so rascher, je concentrirter; dennoch filtrirt sie viel langsamer durch die Blase (um so langsamer, je concentrirter) als reines Wasser, wenn man bei diesem Versuche die untere Fläche der Blase in dieselbe Flüssigkeit eingetaucht hält, deren Filtrirgeschwindigkeit geprüft wird. Dieses würde gegen die Ansicht sprechen, dafs die verschieden grofse Adhäsion die Ursache der Endosmose ist. Eine Auflösung von 11 Weinsäure in 100 Wasser (von 1,05 spec. Gew.) zeigt bei 25° mit reinem Wasser Gleichgewicht; bei mehr als 11 Säure geht der Haupt-

strom vom Wasser zur Säure, bei weniger umgekehrt. Bei 15° findet das Gleichgewicht statt bei 21 Weinsäure auf 100 Wasser (1,1 spec. Gew.); bei 8° bei 30 Säure auf 100 Wasser (1,15 spec. Gew.); und bei + 0,25° bei 40 Säure auf 100 Wasser (1,21 spec. Gew.). Also nimmt mit der Kälte die Endosmose von Säure zu Wasser zu. Eine Auflösung von 11 Citronsäure in 100 Wasser (1,05 spec. Gew.) zeigt mit Wasser Gleichgewicht, also wie bei Weinsäure. Dutrochet. Die Endosmose geht vom Wasser zu Auflösungen von Salpeter oder Kochsalz. Eine Kochsalzauflösung von 1,12 spec. Gew. steigt in Wasser doppelt so hoch in derselben Zeit, als eine Lösung von 1,06 spec. Gew. Eine Kochsalzauflösung von 1,085 spec. Gew. geht zu einer Glaubersalzauflösung von derselben Dichte. Dutrochet. Die Endosmose geht vom Wasser zu Auflösungen von Kochsalz, salzsaurem Kalk, Eisenvitriol und Kupfervitriol. Das Steigen hört auf, wenn die Flüssigkeit beider Gefäfse gleich salzhaltig geworden ist. Bei dem minder löslichen Kochsalz ist das Steigen viel geringer als bei dem reichlicher löslichen salzsauren Kalke. Werden zwei verschieden concentrirte Lösungen desselben Salzes mit einander versucht, so erfolgt immer die Endosmose von der verdünnten Lösung zur concentrirten; eben so erfolgt sie von der Lösung eines minder löslichen Salzes, wie des schwefelsauren Kalis zu der gesättigten eines reichlicher löslichen, wie des essigsauren Kalis. Magnus (*Pogg.* 10, 160). Die Endosmose geht vom Wasser zu der Lösung der vershiedensten Salze, um so stärker, je concentrirter die Lösung; sie ist am stärksten bei salzsaurem Kupferoxyd; hierauf folgen Eisen- und Kupfer-Vitriol; dann Kochsalz und Salmiak; schwach ist sie bei salzsaurem Eisen und schwefelblausaurem Kali: bei salzsaurem Zinnoxydul, salpetersaurem Silberoxyd und salzsaurem Goldoxyd, die sich mit der Blase zersetzen, zeigt sich keine Endosmose. N. Fischer (*Pogg.* 11, 126). Hält das äufsere Gefäfs eine Lösung von Kupfervitriol, das innere Wasser nebst einem Stücke Eisen, so geht die Endosmose zum Wasser, wenn das Eisen die Blase berührt, wo sich Kupfer an der äufseren Fläche der Blase niederschlägt und durch galvanische Wirkung Säure und Sauerstoff zum Eisen geführet wird. Fischer (*Gilb.* 72, 305), Magnus. Zink bewirkt das Steigen des Wassers gleich Eisen, nur langsamer; berührt das Eisen nicht die Blase, so sinkt das Wasser. Wach (*Schw.* 58, 20).

Eine Blase, über ein mit Weingeist gefülltes Glas gebunden, schwillt unter Wasser so auf, dafs derselbe beim Durchstechen der Blase mit der Nadel in einem langen Strahl herausspritzt. Parrot (*Pogg.* 10, 166). Hierbei dringt aber auch etwas Weingeist ins Wasser. Magnus. Also verhält sich Wasser mit Weingeist gegen Blase und gegen Federharz entgegengesetzt, weil der Weingeist mehr am Federharz, das Wasser mehr an der Blase adhärirt; Hydrothionwasser dringt noch schneller in den Weingeist als reines Wasser, Mitchell. Aehnliche Erfahrungen von Sömmerring s. bei Weingeist. Das Wasser geht wie zum Weingeist auch zum Aether über. Dutrochet. Die Endosmose erfolgt vom Wasser zur Auflösung des Thierleims, Gummis, Zuckers und Eiweifses, und wenn diese Flüssigkeiten dieselbe Dichte von 1,07 haben, so beträgt das Steigen bei Leim 3, bei Gummi 5, bei Zucker 11, bei Eiweifs 12, also zeigt letzteres die stärkste Endosmose. Eine Auflösung von 1 Gummi in 16 Wasser geht in eine Auflösung von 1 Zucker in 16, ja selbst in 32 Wasser über, wiewohl die erstere Lösung weit viscoser ist, als die letztere. Ist der Auflösung von 1 Zucker in 16 Wasser 1 Kleesäure beigemischt, so geht die Endosmose von der Zuckerauflösung zum reinen Wasser; bei 2 Zucker und 1 Kleesäure auf 16 Wasser tritt Gleichgewicht mit reinem Wasser ein, wobei jedoch ebenfalls Zucker und Kleesäure in das Wasser übergehen. Zuckerlösung steigt mit wässriger Kleesäure 3 mal so hoch, als mit reinem Wasser in derselben Zeit; ähnlich verhält sie sich gegen wässrige Citronsäure und Weinsäure, Dutrochet.

d. *Röhre des Allium Porrum.* Die Endosmose geht von Wasser zu Schwefelsäure von 1,0274 spec. Gew., zu Hydrothionwasser, zu Klee-

säure und zu Weinsäure von verschiedenem spec. Gew. und verschiedener Temperatur; also umgekehrt, als bei der Blase. Dutrochet (*Ann. Chim. Phys.* 35, 393; 37, 191; 49, 411; 51, 159; Ausz. *Pogg.* 11, 138; 12, 617; 28, 359; ferner: *Ann. Chim. Phys.* 60, 337.

5. Adhäsion der festen Körper untereinander.

1. Feiner Staub adhärirt an verticalen und umgekekrten Flächen.

2. Zwei sehr glattgeschliffene heterogene Körper hängen mit einer gewissen Kraft zusammen. Vergl. Prechtl (*Pogg.* 15, 223).

3. Am stärksten äufsert sich die Adhäsion, wenn man den einen Körper erst flüssig macht, wodurch er fähig wird, sich der Oberfläche des andern vollständig anzupassen, und wenn man ihn dann wieder in den festen Zustand überführt. — Hierauf beruht das Leimen, Kleistern, Löthen, Spiegelmachen, die Anwendung des Mörtels u. s. w.

ERSTER THEIL.

Allgemeine Chemie.

oder

Lehre von der Affinität im Allgemeinen.

Geoffroy l'ainé des differents rapports observés en chimie entre differentes substances. *Mem. de l'Acad. des Sc. de Paris,* 1718. 202; 1720, 20.

A. Marherr chem. Abhandl. von d. Verwandtschaft der Körper. Leipz. 1764.

Wenzel Lehre von der Verwandtschaft. Dresden 1777.

L. Bergman de attractionibus electivis. *Opuscula.* 3, 291.

J. C. Wiegleb Revision der Grundlehre von der chemischen Verwandtschaft. Erfurt 1780.

R. Kirwan physisch-chemische Schriften. Uebers. von Crell. 5 Bde. Berl. u. Stettin 1783 — 1801.

Guyton de Morveau Artikel *Affinité* und *Adhésion* in der Encyclopédie methodique. Chimie, Pharmacie et Metallurgie. Paris, 1786. 1. 535. Uebers. von Veit. Berlin, 1794.

J. B. Richter Anfangsgründe der Stöchiometrie. 3 Bde. Breslau und Hirschberg, 1792—1794.

— Neuere Gegenstände der Chemie. Breslau. Heft 7—9. 1796—1798.

C. L. Berthollet Recherches sur les lois de l'affinité. Paris, 1801.

— première et seconde suite des recherches. Uebers. von Fischer. Berlin, 1802.

— troisième suite. Paris 1806; auch *N. Gehl.* 3, 248.

— Essai de statique chimique. 2 Bände. Paris, 1803. Uebers. von Fischer.

L. Schnaubert Untersuchung der Verwandtschaft u. s. w. Erfurt, 1803.

— über chemische Verbindung und Scheidung. *J. pr. Chem.* 5, 57.

Karsten Revision der chemischen Affinitätslehre. Leipzig, 1803.

— Verhältnifs der Mischung zur Form. *Schw.* 65, 320 u. 394.

Gay-Lussac über die Verbindungen gasförmiger Körper. *Nouv. Bul. de la Soc. philom.* 1809. 1, 298; auch *Gilb.* 36, 6.

— über die Fällung der Metalloxyde durch einander. *Ann. Chim.* 89, 21; auch *A. Gehl.* 2, 487.

J. Dalton neues System des chemischen Theils der Naturwissenschaft. Uebers. von Wolff. Berlin, 1812. 1, 232.

— *Ann. Phil.* 3, 174; auch *Schw.* 14, 462.

Th. Thomson über Stöchiometrie. *Ann. Phil.* 2, 32, 109, 167 u. 293; 3, 134 und 375; 4, 11 und 83; 5, 184; 7, 343; 12, 338 u. 436; 16, 161 u. 327; 17, 3; 18, 120. — Ferner: *Records of gen. Sc.* 1836. Nr. 15, 179; auch *J. pr. Chem.* 8, 359.

J. J. Berzelius Abhandlungen, vorzüglich die Stöchiometrie und Elektrochemie betreffend. *Gilb.* 37, 249 u. 415; 38, 161; 40, 162 u. 235. — Ferner: *Schw.* 6, 119. — Ferner: *Ann. Phil.* 2, 443; 3, 51, 93, 244 u. 353; auch *Schw.* 11, 419; 13, 240; 14, 446; 15, 277; 21, 307; 22, 51, u. 317. — Ferner; *Schw.* 23, 98, 129 u. 277; auch *Ann. Chim. Phys.* 11, 58, 113 u. 225. — Ferner: *Ann. Chim. Phys.* 17, 5. — Ferner: *Ann. Chim. Phys.* 14, 363; auch *N. Tr.* 5, 2, 254. — Ferner: *Pogg.* 7, 397; 8, 1 u. 177; 14, 558; 17, 379; 18, 74; 19, 326; 21, 614; 26, 320; 28, 388.

— über die chemischen Proportionen und die chemischen Wirkungen der Elektricität, nebst Tabellen über die Atomgewichte u. s. w. Uebers. von Blöde. Dresd. 1820.

— Lehrbuch der Chemie. Ausg. 3. Dresd. u. Leipz. 1833. 1, 3; 5, 3.

Prout über das Verhältniſs zwischen spec. Gewicht der Gase und Atomgewicht. *Ann. Phil.* 6, 321.

Meinecke chemische Meſskunst. 2 Bde. Halle u. Leipz. 1815.

— über die Dichtigkeit der elastisch-flüssigen Körper im Verhältniſs zu ihren stöchiometrischen Werthen. *Schw.* 22, 137.

Bischof Lehrbuch der Stöchiometrie. Erl. 1819.

Bernhardi über Krystallogenie u. s. w. *N. Gehl* 8, 360. — *Schw.* 32, 1. — *Schw.* 37, 387. — *N. Tr.* 7, 2, 40 u. 9, 2, 3.

Beudant über Krystallform und chemische Zusammensetzung. *Ann. Chim. Phys.* 4, 72; auch *Schw.* 19, 462. — Ferner: *Ann. Chim. Phys.* 7, 399; auch *Schw.* 24, 110. — Ferner: *Ann. Chim. Phys.* 8, 5; u. 14, 326.

Wollaston über Beudant. *Ann. Phil.* 11, 283; auch *Schw.* 24, 102.

E. Mitscherlich über Krystallform und chemische Zusammensetzung. *Ann. Chim. Phys.* 14, 172; 19, 350; 24, 264 u. 355. — Ferner: *Pogg.* 12, 137; 25, 300. — Ferner: *Pogg.* 49, 401; auch *J. pr. Chem.* 19, 457.

— über das Verhältniſs zwischen dem spec. Gewicht und Atomgewicht der Gase. *Pogg.* 29, 193.

— über Contactwirkung. *Pogg.* 31, 281.

— Lehrbuch der Chemie. Aufl. 2. 1834. Berlin. 1, 368 bis 438.

E. Turner über Stöchiometrie. *Phil. Trans.* 1829, 291; 1833, 523.

H. Buff Lehrbuch der Stöchiometrie. Nürnb. 1829.

O. B. Kühn Lehrbuch der Stöchiometrie. Leipz., 1837.

C. G. Gmelin Einleitung in die Chemie. Tüb. 1835. 37. Th. 2. Abth. 2.

Hauy über das Verhältniſs der Mischung zur Form. *Ann. Chim. Phys.* 14, 305.

Marx über denselben Gegenstand. *Kastn. Arch.* 2, 18.

Emmet Mathematische Grundsätze der Affinitätslehre. *Ann. Phil.* 16, 137 u. 351; 17, 81; 21, 243; 25, 109; 26, 372. — Ferner: *Phil. Mag. Ann.* 1, 411.

Osann Neues Verfahren, die Atomgewichte zu bestimmen. *Kastn. Arch.* 22, 322.

Fechner über die Anwendung des Gravitationsgesetzes auf die Atomlehre. *Kastn. Arch.* 15, 257.

N. Fuchs über Amorphismus. *Schw.* 67, 418. — *Pogg.* 34, 577. — *J. pr. Chem.* 7, 344.

J. Dumas über die atomistische Lehre. *Ann. Chim. Phys.* 33, 337; auch *Pogg.* 9, 293 u. 416; auch *Schw.* 49, 336 u. 50, 215.

— über Isomerie. *Ann. Chim. Phys.* 47, 324; auch *Pogg.* 26, 315.

— spec. Gew. der Dämpfe. *Ann. Chim. Phys.* 50, 170.

— Leçons sur la philosophie Chimique. Paris. Uebers. von Rammelsberg. Berlin, 1839.

Th. Graham elements of Chimistry. Vol. 1. London, 1838. Uebers. von Otto. Braunschweig, 1840.

J. Persoz introduction à l'étude de la Chimie moléculaire. Paris et Strasbourg, 1839.

Frankenheim über Isomerie. *J. pr. Chem.* 16, 1.

H. Kopp über das Verhältniss zwischen Atomgewicht und spec. Gew. tropfbar flüssiger und fester Verbindungen. *Pogg.* 47, 133; 52, 243 u. 262. — Ferner: *Ann. Pharm.* 36, 1.

Ammermüller über denselben Gegenstand. *Pogg.* 49, 341.

H. Schröder über denselben Gegenstand. *Pogg.* 50, 552; 52, 269 u. 282.

Biot über die atomistische Chemie. *J. pr. Chem.* 22, 321.

L. Gmelin Artikel: *Verwandtschaft* in Gehlers physikalischem Wörterbuch. Ausg. 2. B. 9. S. 1857.

Synonyme: *Chemische Kraft, Verwandtschaft, Wahlverwandtschaft, Wahlanziehung, Affinitas, Attractio electiva, Affinité.*

Geschichte. Die Ursachen der chemischen Verbindung zweier Stoffe suchte man ehedem mit Hippokrates aus dem Grundsatze zu erklären, dass sich Gleiches zu Gleichem geselle; daher das Wort Affinität, Verwandtschaft, welches zuerst von Barchhusen gebraucht worden zu seyn scheint. Becher setzte demgemäfs voraus, dass wenn sich 2 Materien vereinigen können, in beiden ein gemeinschaftliches Princip enthalten sei. Andere, wie Lemery, nahmen an, die Auflösungsmittel haben verschieden feine Spitzen, vermöge welcher sie mehr oder weniger geeignet seein, in die Poren fester Körper zu dringen und sich damit zu verschränken. Nach Stahl's Ansicht erfolgt eine jede chemische Verbindung vermöge einer innigen Nebeneinanderlagerung, und zwar nicht nach Art eines Keils. Newton war der Erste, welcher die chemische Verbindung auf die allgemeine Attraction zurückführte, wobei er jedoch selbst zum Theil annahm, dafs diese Attraction der kleinsten Theile von der der Weltkörper verschieden sey. Geoffroy d. Aelt. entwarf 1718 die erste Verwandtschaftstafel, welche dann von Gellert, Wenzel, Bergman und Guyton-Morveau erweitert und berichtigt wurde. Schon die ältern Chemiker, wie Wenzel, Bergman, Kirwan, nahmen an, dafs viele Verbindungen nur nach bestimmten Verhältnissen erfolgen, und sie suchten

diese zu bestimmen. Diese Ansicht wurde durch RICHTER, PROUST, GAY-LUSSAC, DALTON und BERZELIUS befestigt und zu der *Stöchiometrie*, oder Lehre von den festen Proportionen, erweitert.

I. *Begriff der Affinität.*

Die Affinität ist diejenige Anziehungskraft, vermöge welcher sich heterogene Stoffe zu einem Ganzen vereinigen, welches den auch noch so gut bewaffneten Sinnen gleichartig erscheint. Sowohl der Act dieser Vereinigung, als auch das Product derselben heifst *chemische Verbindung* oder *Mischung* oder *Gemisch*, und in dem Falle *Auflösung*, *Lösung*, wenn das Product flüssig ist. Die in der chemischen Verbindung enthaltenen heterogenen Stoffe sind ihre *Bestandtheile*, von welchen, wenn der eine flüssig, der andere fest ist, ersterer als *Auflösungsmittel*, *Menstruum*, letzterer als *aufgelöster Körper*, *Solutum*, unterschieden wird.

Dem Wirkungskreise der Affinität ist von einigen Chemikern eine zu grofse, von andern eine zu geringe Ausdehnung gegeben worden. Von Ersterem war bereits bei der Lehre von der Mengung der Gase S. 22. die Rede. Andrerseits scheinen folgende Ansichten den Begriff einer chemischen Verbindung zu sehr einzuschränken:

1. Mehrere Verbindungen tropfbarer Flüssigkeiten mit Gasen, bei denen diese ihre Gasgestalt verlieren, werden von DALTON u. A. als mechanische betrachtet; s. *Wasser*.

2. Alle Gemische tropfbarer Flüssigkeiten untereinander, und alle Auflösungen fester Körper in tropfbaren Flüssigkeiten werden, sobald sie nicht proportionirt sind, von BERZELIUS, MITSCHERLICH, DUMAS und andern der ausgezeichnetesten neuern Chemiker als nicht chemische angesehen. So die Mischungen von Wasser und Weingeist, von Weingeist und flüchtigem Oel, die Auflösungen von Säuren, Alkalien und Salzen in Wasser, Weingeist u. s. w. MITSCHERLICH leitet diese Verbindungen von der Adhäsion ab. BERZELIUS von einer Modification der Affinität, während nach ihm die eigentlichen chemischen Verbindungen nicht durch die Affinität, sondern durch die elektrische Anziehung hervorgebracht werden. DUMAS von einer *Kraft der Auflösung*, die zwischen der Cohäsion und Affinität in der Mitte stehe. Während durch erstere homogene Stoffe vereinigt werden, und durch letztere sehr entgegengesetzte nach bestimmten Verhältnissen unter Hervortreten neuer eigenthümlicher Eigenschaften, so vereinigt die Kraft der Auflösung vorzüglich ähnliche Stoffe, wie Metalle mit Metallen, Säuren, Alkalien und Salze mit Wasser, Harze und Fette mit Weingeist oder Aether u. s. w. Bei diesen Ansichten lässt sich keine genügende Definition der Affinität geben (die Gründe gegen dieselben s. in *Gehlers phys. Wörterb.* Ausg. 2. 9, 1862). Jedenfalls liegt diesen Ansichten die Wahrheit zu Grunde, dafs stärkere und schwächere Affinitäten zu unterscheiden sind, dafs erstere proportionirte und durch auffallende Eigenschaften ausgezeichnete Verbindungen liefern, letztere minder bestimmt proportionirte und in ihren Eigenschaften von den Bestandtheilen minder abweichende Verbindungen, daher schon BERTHOLLET die innigeren Verbindungen als *Combinaisons* von den loseren, den *Dissolutions* unterschied, wiewohl beide Arten unmerklich in einander übergehen und keine Scheidung zulassen.

II. Verbreitung der Affinität.

Jeder einfache, d. h. bis jetzt unzerlegte, Stoff ist der chemischen Verbindung mit andern fähig, aber meistens nicht mit allen. Es ist möglich, dafs jeder einfache Stoff gegen jeden andern Affinität besitzt, aber viele Verbindungen derselben theils deshalb bis jetzt nicht erhalten worden sind, weil man die Stoffe nicht in diejenigen Umstände versetzt hat, unter welchen sich ihre Affinität äufsern kann, theils gar nicht erhalten werden können, weil andere entgegenwirkende Naturkräfte wie Schwerkraft, Cohäsion und Elasticität das Uebergewicht haben. — Dafs sich z. B. der Kohlenstoff nicht mit dem Quecksilber vereinigt, kann theils von der grofsen Cohäsion des Kohlenstoffes herrühren, sofern das Bestreben seiner Theilchen, unter sich verbunden zu bleiben, vielleicht gröfser ist, als ihr Bestreben, sich mit denen des Quecksilbers zu vereinigen; theils von dem gröfsern spec. Gewicht des Quecksilbers, wodurch dieses gehindert wird, sich in dem viel leichterem Kohlenstoff zu vertheilen. Ebenso kann die Elasticität den Stickstoff an seiner Verbindung mit Metallen hindern, wobei er seine elastische Form verlieren würde. Nehmen wir hierbei an, ein Gas sey die Verbindung eines wägbaren Stoffes mit Wärme, so heifst dieses mit andern Worten: die überwiegende Affinität der Wärme zum Stickstoff hindert denselben, sich mit den Metallen zu vereinigen.

Die aus der Vereinigung von 2 einfachen Stoffen entspringenden Verbindungen, die *Verbindungen der ersten Ordnung,* zu welchen die unorganischen Säuren, Salzbasen, Chlormetalle u. s. w. gehören, sind gröfstentheils wiederum der Vereinigung fähig, und zwar nur selten mit einfachen Stoffen, sondern vorzugsweise untereinander. So entstehen *Verbindungen der zweiten Ordnung,* zu denen vorzüglich die einfachen Salze zu rechnen sind. Diese Verbindungen können sich wiederum theils unter einander, theils mit Verbindungen der zweiten Ordnung, zu Verbindungen einer höheren Ordnung vereinigen, u. s. w. Je verwickelter jedoch die Zusammensetzung der Verbindungen wird, je mehr das Verbindungsbestreben der darin enthaltenen einfachen Stoffe hiermit seine Befriedigung erlangt hat, desto mehr nimmt das Bestreben zu weiteren Verbindungen ab, und die Chemie erreicht hiermit ihre Gränze. Bei den Verbindungen der zweiten Ordnung kann man *nähere* und *entferntere Bestandtheile, Principia proxima* und *remota,* unterscheiden; bei denen der dritten Ordnung *nähere, entferntere* und *entfernteste.* — So sind im schwefelsaurem Kali Schwefelsäure und Kali die näheren, und, da die Schwefelsäure aus Sauerstoff und Schwefel, das Kali aus Sauerstoff und Kalium besteht, Sauerstoff, Schwefel und Kalium die entfernteren Bestandtheile. — Da die Verbindungen meistens andere Affinitäten zeigen, als ihre Bestandtheile, so werden bisweilen die Affinitäten der Bestandtheile als *primitive, elementare* von der *resultirenden* Affinitäten der Verbindungen unterschieden. Die älteren Chemiker haben folgende hierher gehörige Fälle noch mit besonderen Namen belegt: Ist mit dem Stoff A der Stoff B verbindbar, der Stoff C nicht, wird es aber durch seine Verbindung mit B, so ist dieses die *vermittelnde Verwandtschaft, Affinitas approximans, appropriata s. adjuta.* So wird Alaunerde (C) durch ihre Verbindung mit Schwefelsäure (B) in Wasser (A) löslich.

Ist weder B noch C mit A verbindbar, wohl aber BC, so ist dieses die *erzeugte Verwandtschaft, Affinitas producta.* So ist weder Stickstoff, noch Kohlenstoff mit Quecksilber verbindbar, wohl aber ihre Verbindung zu Cyan. — Ein Beispiel von der Unverbindbarkeit von 4 tropfbaren Flüssigkeiten liefern die sogenannten *vier Elemente* (Quecksilber, wässriges kohlensaures Kali, wässriger Weingeist und Steinöl).

III. Bildung chemischer Verbindungen.

Den Fall, wo sich 2 oder mehr Stoffe vereinigen, ohne dafs dabei Aufhebung einer vorher bestandenen chemischen Verbindung erfolgt, nannten die alten Chemiker die *zusammensetzende* oder *mischende Verwandtschaft, Affinitas compositionis s. mixtionis.*

1. Bedingungen, unter welchen die chemische Verbindung erfolgt.

A. Die Affinität der zu verbindenden Stoffe mufs die der Vereinigung entgegen wirkenden Kräfte, wie Schwerkraft, Cohäsion und Elasticität überwiegen.

B. Die Stoffe müssen in unmittelbare Berührung kommen, da die Affinität nicht in die Ferne wirkt.

C. In der Regel muss wenigstens der eine der zu verbindenden Stoffe tropfbar oder elastisch flüssig sein, und, wenn er es nicht schon bei gewöhnlicher Temperatur ist, durch höhere in diesen Zustand versetzt werden. — Daher die alte Regel: *Corpora non agunt nisi fluida*, wobei man mit Unrecht annahm, der flüssige Stoff, das *Menstruum*, sei allein das Wirkende und der feste Stoff, das *Solvendum*, die aufzunehmende Last. — Feste Körper vereinigen sich desshalb nicht oder sehr schwierig, weil sie wegen der Unbeweglichkeit ihrer Theile nur an sehr wenigen Puncten mit einander in unmittelbare Berührung kommen; die höchst dünne Schicht der Verbindung, die sich hier bilden mag, hindert als zwischen gelagerte Scheidewand jede weitere Berührung und Verbindung. Aber bei anhaltendem Reiben, welches die Berührungspuncte erneuert, erhält man oft eine vollständigere Verbindung; so lässt sich fein vertheiltes Kupfer mit Schwefel vereinigen, wobei sich sogar Wärmeentwicklung zeigt. — Ist dagegen die Verbindung der 2 festen Körper flüssig, so gestattet sie durch ihre Beweglichkeit immer neue Berührung der 2 festen Körper und die Verbindung erfolgt. So vereinigt sich Eis unter 0° mit Kochsalz und andern Salzen und festes Bleiamalgam mit festem Wismuthamalgam. Krystallisirte Kleesäure lässt sich durch Zusammenreiben mit Kalk vereinigen, weil sie mehr Krystallwasser enthält, als der sich bildende kleesaure Kalk aufzunehmen vermag; daher wird gleich im Anfang der Verbindung ein wenig Wasser frei, welches dann Kleesäure löst u. s. w. — Bisweilen reicht es hin, den einen festen Stoff bis zur Erweichung zu erhitzen; so wird mit Kohle umgebenes Eisen in der Glühhitze langsam vom Kohlenstoff durchdrungen, *Cämentation.* — Erfolgt schon bei gewöhnlicher oder wenig erhöhter Temperatur wegen flüssigen Zustandes des einen Körpers oder beider die chemische Verbindung, so heifst sie *Auflösung auf nassem Wege, Solutio via humida;* muss höhere Temperatur zur Bewirkung der Schmelzung vorausgehen, so heifst sie *Auflösung auf trockenem Wege, Zusammenschmelzung, Solutio via sicca, Confusio.*

D. Auch wenn der eine Stoff flüssig ist, oder sogar beide, ist oft eine höhere Temperatur zur Einleitung der Verbindung erforderlich. — Geschmolzener Schwefel vereinigt sich nicht mit Kohle; er muss in Dampfgestalt mit der glühenden Kohle in Berührung kommen, wiewohl hier die Elasticität des Schwefeldampfes die Verbindung gerade

erschweren sollte. Verwittertes einfach kohlensaures Natron absorbirt das kohlensaure Gas anfangs sehr langsam, dann im Verhältniss, als es sich durch die Absorption erhitzt, immer rascher, zuletzt mit gröfster Heftigkeit. Mohr (*Ann. Pharm.* 29, 268). Kohle muss im Sauerstoffgas bis zum Glühen erhitzt werden, um zu verbrennen, d. h. sich mit dem Sauerstoff zu vereinigen. Das Sauerstoffgas lässt sich mit Wasserstoffgas und anderen brennbaren Gasen bei gewöhnlicher Temperatur mengen, ohne eine chemische Verbindung einzugehen, die aber in der Glühhitze sogleich erfolgt. Hier sind beide Stoffe flüssig und man sollte meinen, die Erhitzung müsse durch Vermehrung der Elasticität der beiden Gase der Verbindung entgegenwirken. — Wie hier die Wärme wirkt, ist nicht genügend erklärt. Wollte man annehmen, in der Kälte sei die Affinität z. B. zwischen Sauerstoff und Wasserstoff zu gering, um die Elasticität zu überwinden, in der Hitze werde sie vermehrt, so müsste die erzeugte Verbindung beim Erkalten, wo die Affinität wieder abnähme, durch die Elasticität wieder in ihre Bestandtheile zersetzt werden. Wollte man mit Monge und Berthollet annehmen, der zuerst erhitzte Antheil des Gasgemenges presse durch seine Ausdehnung die benachbarten zusammen, und veranlasse dadurch die Verbindung, so ist dagegen einzuwenden, dass diese Zusammenpressung nur wenig betragen kann, und dass keine Verbindung erfolgt, wenn das Gasgemenge allmälig einem Druck von 50, ja selbst von 150 Atmosphären ausgesetzt wird.

E. In einigen Fällen kann das Licht eine höhere Temperatur ersetzen. — Chlorgas und Wasserstoffgas oder Kohlenoxydgas.

F. Auch die Elektricität begünstigt die Verbindung vieler Stoffe, wobei sie vorzüglich durch Temperaturerhöhung wirkt, aufserdem aber auch durch die Compression, die der elektrische Funke auf das Gasgemenge ausübt, durch welches er schlägt.

G. In einigen Fällen begünstigt die Ausdehnung gasförmiger Stoffe ihre Verbindung mit anderen. — Der Phosphor zeigt die langsame Verbrennung im Sauerstoffgas bei um so niedrerer Temperatur, je stärker dieses ausgedehnt ist; ein Gemenge von Sauerstoffgas und nicht entzündlichem Phosphorwasserstoffgas verpufft bei der Ausdehnung.

H. Auch die Gegenwart eines mit grofser Oberfläche versehenen festen schweren Körpers, besonders eines Metalles, bewirkt theils bei gewöhnlicher, theils bei wenig erhöhter Temperatur die Verbindung des Sauerstoffes mit brennbaren Gasen und Dämpfen, die sonst erst in der Glühhitze erfolgen würde. — Diese Eigenschaft kommt dem Platin am auffallendsten zu; sie zeigt sich um so stärker, je feiner vertheilt es ist. Indem auf seiner Oberfläche die Verbindung des Sauerstoffes mit dem brennbaren Gase erfolgt, steigert die hierbei entwickelte Wärme seine Temperatur und damit seine Wirkung, bis es endlich glühend wird und dann die rasche Verbrennung veranlasst. (s. Sauerstoff und Wasserstoff). Das Platin scheint auf seiner Oberfläche durch Adhäsion die Gase, besonders das Sauerstoffgas zu verdichten (S. 26), so dafs die heterogenen Atome, ihrer Wärmesphären entkleidet, sich berühren und vereinigen können.

I. Manche Stoffe, vorzüglich sehr elastische oder sehr cohärirende, verbinden sich oft nur unter chemischer Mitwirkung anderer wägbaren Stoffe mit einander.

a. Bildung chemischer Verbindungen durch *Substitution*. Der eine der zu verbindenden Stoffe oder beide befinden sich bereits in einer anderen Verbindung, die minder elastisch oder

minder cohärent ist, als der Stoff für sich, und aus welcher er dann im sogenannten *Status nascens,* ehe er Zeit hat, den ihm für sich zukommenden sehr elastischen oder sehr cohärenten Zustand wieder anzunehmen, in die neue Verbindung übergeht. — Stickgas und Wasserstoffgas lassen sich weder durch Erhitzung, noch durch Elektricität zu Ammoniak vereinigen; ist aber Zinnfeile mit Wasser und Stickoxydgas in Berührung, so entzieht sie beiden Verbindungen ihren Sauerstoff, und der aus dem Wasser freigemachte Wasserstoff verbindet sich mit dem aus dem Stickoxydgas freigemachten Stickstoff im Moment des Freiwerdens zu Ammoniak; eben so verhält sich das Zinn gegen wässrige Salpetersäure. Auch entsteht Ammoniak beim Erhitzen von Salpeter mit Gummi, so wie von stickstoffhaltigen organischen Verbindungen für sich. — Sauerstoff und Stickstoff lassen sich auf directem Wege schwierig zu Salpetersäure vereinigen, man erhält aber letztere, wenn man Ammoniakgas über glühenden Braunstein, oder Ammoniakgas und Sauerstoffgas zugleich durch eine glühende Röhre leitet. Der in der Verbindung des Ammoniaks weniger elastische Stickstoff ist, wenn ihm durch den Sauerstoff der Wasserstoff entzogen wird, geneigter zu der Verbindung mit Sauerstoff, als wenn er sich im freien Zustande befindet. — Eben so lässt sich die Verbindung des Stickstoffes mit Chlor, Brom, Iod, Schwefel und Phosphor nicht direct aus dem Stickgas erhalten, sondern durch Zersetzung des Ammoniaks. — Das Iod lässt sich nicht mit dem gasförmigen Sauerstoff zu Iodsäure vereinigen; diese entsteht aber beim Erhitzen von Iod mit Salpetersäure. So entsteht sowohl die Iodsäure, als auch die Brom- und Chlor-Säure, welche letztere nicht einmal durch Salpetersäure dargestellt werden können, beim Zusammenbringen von Iod, Brom oder Chlor mit wässrigem Kali. — Die Verbindung von Wasser mit Sauerstoff zu Wasserstoff-Hyperoxyd erhält man nicht aus Wasser und Sauerstoffgas, sondern aus Wasser, Baryum-Hyperoxyd und Salzsäure, welche Baryt aufnimmt und den überschüssigen Sauerstoff des Hyperoxyds auf das Wasser überträgt.

Zu den Fällen, wo durch die vorhergehende Verbindung die Cohäsion verringert ist, gehören folgende: Wasserfreier Baryt nimmt die gasförmige Kohlensäure nicht auf, wasserhaltender mit Leichtigkeit unter Freiwerden des Wassers. — Krystallisirte Alaunerde (Sapphir) und viele andere schwache Salzbasen im krystallisirten oder geglühten Zustande lösen sich nicht in Salzsäure; aber nach dem Glühen mit viel Kali, womit sie sich vereinigen, sind sie darin löslich. Rührte die Unlöslichkeit der krystallisirten Alaunerde davon her, dass ihre Cohäsion gröfser ist, als ihre Affinität zur Säure, so dürfte sie sich auch nach dem Glühen mit Kali nicht in der Säure lösen, sondern müsste sich nach der Auflösung des Kalis in der Säure vermöge der vorwaltenden Cohäsion ausscheiden; es scheint nur die besondere Art der Zusammenfügung im krystallisirten Zustande zu sein, welche die Aeufserung der Affinität der Salzsäure hindert.

b. Einleitung der chemischen Verbindung durch *Mittheilung der chemischen Thätigkeit.* Ein im Acte der chemischen Verbindung begriffener Körper hat die Fähigkeit, in einem andern ihn berührenden dieselbe Thätigkeit hervorzurufen, so dass er mit einem dritten Körper eine Verbindung eingeht, in die er ohne die Berührung mit dem ersten Körper bei den gegebenen Umständen nicht treten würde. Liebig (*Ann. Pharm.* 30, 262). — Feuchte Dammerde nimmt allmälig Sauerstoffgas auf; ist dieses mit Wasserstoffgas gemengt, so vereinigt sich auch dieses mit einem Theil des Sauerstoffes, während bei Abwesenheit der Dammerde keine Verbindung von Sauerstoff und Wasserstoff erfolgen würde. Saussure. — Stickgas für sich vereinigt sich auch beim Erhitzen nicht mit

Sauerstoffgas; wird aber mit Stickgas gemengtes Wasserstoffgas entzündet, so verbrennt der Wasserstoff zu Wasser und zugleich ein Theil des Stickstoffes zu Salpetersäure. — Kupfer für sich nimmt den Sauerstoff des mit Schwefelsäure vermischten Wassers nicht auf; ist es aber mit Zink und Nickel verbunden (im Argentan), welche Metalle den Sauerstoff des Wassers aufnehmen oder auch blofs mit der dreifachen Menge Zink, so oxydirt sich auch das Kupfer und löst sich mit den andern Metallen völlig. — Platin für sich oxydirt und löst sich nicht in Salpetersäure; wohl aber mit Silber legirtes Platin.

2. *Umstände und Erfolge der chemischen Verbindung wägbarer Stoffe.*

A. Entwickelung oder Verschluckung unwägbarer Stoffe.

Bei allen Verbindungen wägbarer Stoffe zeigt sich eine Aenderung der Temperatur und zwar meistens eine *Temperaturerhöhung*, bis zum heftigsten Feuer, welche in der Regel um so bedeutender ist, durch eine je gröfsere Affinität die Verbindung hervorgebracht wird; seltener eine *Temperaturerniedrigung*, s. Wärme. — Bei einigen Verbindungen wird eine schwache Elektricitätsentwickelung bemerkt, s. Elektricität.

B. Zeit, in welcher die Verbindung erfolgt.

a. *Bei denselben 2 Stoffen* erfolgt die Verbindung um so schneller, je weniger ein fester Körper im Verhältniss zu einem liquiden, oder ein gasförmiger Stoff im Verhältniss zu einem liquiden oder festen beträgt; je mehr die Cohäsion eines festen Stoffes durch Erwärmung oder die Elasticität eines gasförmigen durch Erkältung und Compression verringert wird, und je mehr endlich durch Verkleinern des festen Körpers und durch Schütteln und Reiben die Berührungspuncte vermehrt werden. — Ein Salz unten im Wasser befindlich, löst sich in der Ruhe sehr langsam, weil die sich bildende schwerere Schicht der Salzlösung sich über dem Salze lagert, und dessen Berührung mit dem übrigen Wasser hindert; dasselbe Salz im obern Theile des Wassers in einem Florsack oder Trichter befindlich, löst sich sehr rasch, weil sich die entstehende Salzlösung zu Boden senkt, und das übrige Wasser zum Salz treten läfst. — Leitet man Ammoniakgas auf die Oberfläche des Wassers, so wird es sehr langsam aufgenommen, weil die neue Verbindung (das wässrige Ammoniak) leichter als das Wasser ist, daher eine Schicht über demselben bildet, und die Berührung zwischen ihm und dem Gase hindert; dagegen erfolgt die Verbindung rasch, wenn das Gas durch eine Röhre in den unteren Theil des Wassers geleitet wird. Salzsaures Gas, auf die Oberfläche des Wassers geleitet, wird dagegen rasch aufgenommen, weil die Verbindung (wässrige Salzsäure) schwerer als das Wasser ist, daher niedersinkt, und frisches Wasser an die Oberfläche gelangen lässt. — Ein nach dem Glühen langsam abgekühltes Metall löst sich schneller in Säuren, als ein gestrecktes.

b. *Bei verschiedenen Stoffen* erfolgt die Verbindung um so schneller, je gröfser ihre Affinität, und je geringer ihre Cohäsion ist, je weniger sie im spec. Gewicht differiren, je leichter sie durch einander vertheilbar sind, und je flüssiger die neue Verbindung ist. — Die Verbindung fester Körper mit flüssigen erfolgt wegen der zu überwindenden Cohäsion viel langsamer, als die flüssiger mit flüssigen. Tropfbare Flüssigkeiten verbinden sich langsam in der Ruhe, wenn sie ein verschiedenes spec. Gewicht besitzen, wo sie

sich über einander lagern, rasch beim Schütteln. Gase, da sie sich durch Adhäsion von selbst durch einander vertheilen (S. 20), vereinigen sich am raschesten. Ist die neue Verbindung bei der gegebenen Temperatur fest, so lagert sie sich zwischen die beiden Stoffe und hindert ihre weitere Verbindung; Zink und Schwefel.

C. Relative Menge, nach welcher sich die Stoffe vereinigen.

Dieses ist der Gegenstand der *Stöchiometrie, chemischen Mefskunst, chemischen Proportionslehre* oder der *Lehre von den chemischen Aequivalenten.* — Die wägbaren Stoffe vereinigen sich meistens nach bestimmten Verhältnissen, welche um so deutlicher hervortreten, je gröfser ihre wechselseitige Affinität. In Hinsicht des Verhältnisses, wonach sich 2 Materien vereinigen, kommen folgende Fälle vor:

a. Zwei Stoffe mischen sich nach jedem beliebigen Verhältnisse, und bei keinem zeigt die Verbindung ausgezeichnete Merkmale. Wasser und Weingeist, Weingeist und Aether, Aether und flüchtige Oele.

b. Ein Stoff A kann die gröfsten Mengen vom Stoff B aufnehmen, aber der Stoff B nimmt nichts mehr vom Stoff A auf, sobald er mit einer bestimmten Menge desselben verbunden ist, B ist dann mit A *gesättigt*, es ist der *Sättigungs-* oder *Saturationspunct* eingetreten, es ist eine *gesättigte* oder *saturirte Verbindung* oder *Lösung* gebildet worden. — 1 Theil Leinöl lässt sich in 40, 1000 und beliebig mehr Weingeist lösen; wenn aber 30 Theile Weingeist ungefähr 1 Oel aufgenommen haben, so bleibt alles übrige Oel ungelöst, und bildet beim Schütteln ein milchiges Gemenge. 10 Kochsalz lassen sich mit so viel Wasser, wie man will, wenn es nur mehr als 27 beträgt, zu einer klaren Lösung mischen; fügt man dagegen zu 27 Theilen Wasser nach und nach Kochsalz, so lösen sich die ersten 10 Theile völlig auf, aber alles weiter hinzugefügte bleibt ungelöst. Ebenso verhalten sich Wasser, Weingeist und Aether gegen viele Salze und andere feste Körper, so wie gegen Gasarten. — Wasser und Aether, zu gleichen Theilen zusammengeschüttelt, scheiden sich in der Ruhe in 2 Schichten; die untere ist Wasser mit $\frac{1}{10}$ Aether gesättigt, das mit jeder beliebigen Wassermenge versetzt werden kann; die obere ist Aether, der eine kleine Menge Wasser hält und mit Aether nach allen Verhältnissen mischbar ist.

Der Sättigungspunct ist in diesen Fällen meistens je nach der Temperatur und dem äufseren Drucke veränderlich. — Die meisten festen Körper lösen sich um so reichlicher in Flüssigkeiten, je höher die Temperatur, wohl wegen Schwächung der Cohäsion; aber ausnahmsweise zeigen sich Kalk und einige Kalksalze reichlicher in kaltem als in heifsem Wasser löslich, und 10 Theil Kochsalz sättigen bei jeder Temperatur 27 Theile Wasser. Bei verstärktem äufseren Druck vermögen tropfbare Flüssigkeiten gröfsere Mengen von gasförmigen Stoffen aufzunehmen; aufserdem fand PERKINS (*Schw.* 39, 361), dass das milchige Gemisch von Weingeist mit mehr Bergamottöl, als er bei gewöhnlichem Druck aufzunehmen vermochte, sich bei einem Druck von 1100 Atmosphären durch Auflösung des übrigen Oels völlig klärte.

c. Zwei Stoffe sind nur nach einem oder wenigen bestimmten Verhältnissen, die mit der Veränderung von Temperatur oder äufserem Druck kein Schwanken zeigen, mit einander

verbindbar. Dieser wichtigste Fall tritt überall ein, wo stärkere Affinitäten wirken. Es findet hier eine wechselseitige Sättigung des Stoffes A durch den Stoff B und umgekehrt statt.

α. Die 2 Stoffe A und B sind blofs nach einem einzigen Verhältnisse mit einander verbindbar. Hier ist A bei demselben Verhältnisse mit B gesättigt, wie B mit A. Chlor und Wasserstoff vereinigen sich blofs nach dem Gewichtsverhältnisse von 35,4 : 1; Zink und Schwefel von 32,2 : 16.

β. Die 2 Stoffe verbinden sich blofs nach 2 bestimmten Verhältnissen; bei dem einen ist A mit B, bei dem andern B mit A gesättigt. 6 Theile Kohlenstoff verbinden sich mit 8 Theilen Sauerstoff zu Kohlenoxyd, mit 16 zu Kohlensäure; im Kohlenoxyd ist der Sauerstoff mit Kohlenstoff gesättigt, in der Kohlensäure der Kohlenstoff mit Sauerstoff, denn 8 Sauerstoff nehmen nicht mehr als 6 Kohlenstoff, und 6 Kohlenstoff nehmen nicht mehr als 16 Sauerstoff auf; auch liegen zwischen dem Kohlenoxyd und der Kohlensäure keine intermediäre Verbindungen, die auf 6 Kohlenstoff mehr als 8 und weniger als 16 Sauerstoff enthielten. Zwar kann man Kohlenoxyd- und kohlensaures Gas nach jedem beliebigen Verhältnisse zusammenbringen und so ein Gas erhalten, welches auf 6 Kohlenstoff mehr als 8 und weniger als 16 Sauerstoff enthält; aber dieses ist keine chemische Verbindung, sondern blofs ein Gasgemenge, welchem Kali das kohlensaure Gas entzieht unter Zurücklassung des Kohlenoxydgases. Ebenso bilden 35,4 Chlor mit 101,4 Quecksilber den Quecksilbersublimat und mit 202,8 Quecksilber das Kalomel; eine Substanz, die auf 35,4 Chlor mehr als 101,4 und weniger als 202,8 Quecksilber enthielte, würde als ein Gemenge von Sublimat und Kalomel zu betrachten seyn, und ersteren an Weingeist abtreten, während das Kalomel zurückbliebe.

γ. Die 2 Stoffe vereinigen sich mit einander nach 3, 4 oder 5 bestimmten Verhältnissen. Hier gibt die Verbindung von A mit der gröfsten Menge von B den einen Sättigungspunct, und die von B mit A den andern; zwischen diesen 2 Sättigungspuncten liegen noch 1, 2 oder 3 intermediäre Verbindungen. Auch hier findet kein allmäliger Uebergang von der Verbindung im Minimum zu der im Maximum statt, sondern ein sprungweiser von der einen charakterisirten Verbindung zur andern. — 48 Molybdän bilden mit 8 Sauerstoff das Molybdänoxydul, mit 16 das Molybdänoxyd und mit 24 die Molybdänsäure. 16 Schwefel erzeugen mit 8 Sauerstoff die unterschweflige, mit 16 die schweflige, mit 20 die Unterschwefel- und mit 24 Sauerstoff die Schwefelsäure. 14 Stickstoff geben mit 8 Sauerstoff das Stickoxydul, mit 16 das Stickoxyd, mit 24 die salpetrige, mit 32 die Untersalpeter- und mit 40 die Salpetersäure. — Manche intermediäre Verbindungen lassen sich als Verbindungen der beiden gesättigten Verbindungen nach bestimmtem Verhältniss betrachten. So bilden 103,8 Blei mit 8 Sauerstoff (der kleinsten Menge, die es aufzunehmen vermag) das gelbe, mit 16 Sauerstoff (der gröfsten Menge) das braune Bleioxyd; zwischen diesen Extremen liegt das rothe Bleioxyd, welches 103,8 Blei auf $10\frac{2}{3}$ oder (mit 3 multiplicirt) 311,4 Blei auf 32 Sauerstoff enthält, und angesehen werden kann als eine Verbindung von gelbem Bleioxyd 2 (103,8 Blei + 8 Sauerstoff) und von braunem (103,8 Blei + 16 Sauerstoff). Auch lässt sich aus dem rothen Bleioxyd durch Essigsäure das gelbe ausziehen, während das braune bleibt. Nach derselben Ansicht wäre der Magneteisenstein eine Verbindung des Eisenoxyduls mit dem Eisenoxyd.

Bei diesen unter c betrachteten innigeren proportionirten Verbindungen gelten folgende 2 wichtige Gesetze:

Erstes Gesetz, für dieselben 2 Stoffe. Wenn sich A mit B nach verschiedenen Verhältnissen vereinigt, so hat man die kleinste Menge von B, welche eine bestimmte Menge von A aufzunehmen vermag, zu multicipliren entweder mit 1⅓, oder mit 1½, oder mit 2, oder mit 2½, oder mit 3, 4, 5, oder einer andern ganzen Zahl, um die übrigen Mengen von B zu finden, welche etwa mit jener bestimmten Menge von A vereinbar sind. Berzelius. — So nehmen nach Obigem 6 Kohlenstoff 8 und 2 . 8 Sauerstoff auf; 16 Schwefel nehmen auf: 8, 2 . 8, 2½ . 8 und 3 . 8 Sauerstoff; 14 Stickstoff nehmen auf: 8, 2 . 8, 3 . 8, 4 . 8 und 5 . 8 Sauerstoff; 103,8 Blei nehmen auf: 8, 1⅓ . 8 und 2 . 8 Sauerstoff. — Mittelst dieses Gesetzes lässt sich das Ergebniss des Versuchs controliren; hätte z. B. der Versuch ergeben, dass 6 Kohlenstoff im Kohlenoxyd mit 8, in der Kohlensäure mit 15,5 Sauerstoff verbunden sind, so würde man, weil durch die Multiplication von 8 mit 1⅓, 1½, 2, 2½, 3 u. s. w. nicht die Zahl 15,5 erhalten werden kann, annehmen dürfen, dafs der Versuch entweder die Zusammensetzung des Kohlenoxydes oder die der Kohlensäure oder beide nicht ganz richtig angegeben habe.

Zweites Gesetz, für verschiedene Stoffe. Aus dem Verhältniss, nach welchem sich A einerseits mit B, andrerseits mit C verbindet, lässt sich das Verhältniss berechnen, nach welchem eine Verbindung zwischen B und C möglich ist. Ergibt z. B. der Versuch, dafs sich 1 Theil A verbindet mit 3 Theilen B und wieder mit 8 Theilen C, so mufs sich B mit C entweder in dem Verhältnisse von 3 B mit 8 C verbinden, oder in einem solchen, wo entweder die 3 B mit einer der folgenden Zahlen multiplicirt sind: 1⅓, 1½, 2, 2½, 3, 4, 5 u. s. w., oder die 8 C mit einer derselben, oder auch zu gleicher Zeit die 3 B mit einer Zahl, und die 8 C mit einer andern Zahl aus der obigen Reihe. Wie mit diesen 3 Stoffen, verhält es sich mit allen übrigen und wenn sich daher 1 A verbindbar zeigt mit 3 B, 8 C, 10 D, 12 E u. s. w., so wird sich B mit C, D und E verbinden entweder in dem Verhältnisse von 3 : 8, von 3 : 10, von 3 : 12, oder eine dieser Zahlen muss mit einer Zahl oder auch jede derselben muss mit einer verschiedenen Zahl aus obiger Zahlenreihe multiplicirt werden. — Nimmt man beliebig den Schwefel als A an, so findet es sich, dafs 16 Schwefel sich vereinigen mit 103,8 Blei zu Schwefelblei, mit 24 Sauerstoff zu Schwefelsäure, mit 1 Wasserstoff zu Hydrothion, mit 3 Kohlenstoff zu Schwefelkohlenstoff, und mit 13,6 Eisen zu Schwefelkies. 103,8 Blei verbinden sich nicht mit 24 Sauerstoff, sondern im gelben Bleioxyd mit 8; man muss also die 103,8 Blei mit 3 multipliciren um das Verhältnifs zu erhalten, nach dem sich Blei und Sauerstoff im gelben Bleioxyd vereinigen. — 24 Sauerstoff vereinigen sich nicht mit 1 Wasserstoff, sondern 8 mit 1 oder 24 mit 3; also ist auch 1 Wasserstoff mit 3 zu multipliciren. 24 Sauerstoff vereinigen sich nicht mit 3 Kohlenstoff, sondern im Kohlenoxyd mit 18; also sind die 3 Kohlenstoff mit 6 zu multipliciren. 24 Sauerstoff vereinigen sich nicht mit 13,6 Eisen, sondern im Eisenoxydul mit 81,6, welche Zahl wieder das 6fache von 13,6 ist.

Aus diesen beiden Gesetzen geht hervor, dass jedem einfachen Stoffe ein bestimmtes relatives Gewicht zukommt, nach dem er sich mit den bestimmten relativen Gewichten der übrigen einfachen Stoffe vereinigt, nur dass in vielen Fällen dieses relative Gewicht mit einer Zahl aus der öfters mitgetheilten Zahlenreihe multiciplirt werden muss. Dieses bestimmte relative Gewicht der Stoffe heifst bei Denjenigen, welche die atomistische Theorie vorziehen, das *Atomgewicht*, bei Denjenigen, welche diese Ansicht noch nicht für hinreichend begründet halten oder verwerfen, das *Mischungsgewicht*, das *chemische Gewicht*, das *chemische Aequivalent*, das *Gewichtsverhältniss*, das *stöchiometrische Verhältniss* oder die *stöchiometrische Zahl*.

Die Ursache der beiden Gesetze erklärt sich am genügendsten durch die unten genauer zu entwickelnde atomistische Theorie, nach welcher jeder einfache Stoff aus sehr kleinen, nicht weiter theilbaren Theilchen, den *Atomen*, besteht, die bei denselben Stoffen einerlei Gröfse und Gewicht besitzen, während die Atome verschiedener Stoffe verschieden grofs und schwer seyn können. Man nimmt an, dass bei der chemischen Verbindung die heterogenen Atome sich an einander lagern, und so *zusammengesetzte Atome* bilden, welche, zu einer Masse zusammengehäuft, die neue Verbindung constituiren; ferner: dass die Atome Neigung haben, sich nach einfachen Zahlenverhältnissen zu vereinigen, z B. 1 Atom A mit 1, 2, 3 und mehreren Atomen B, 2 Atome A mit 3 oder 5 Atomen B, und 3 Atome A mit 4 Atomen B. Nur in den organischen Verbindungen zeigen sich verwickeltere Verhältnisse.

Beleuchtet man nach dieser Ansicht die gegebenen Beispiele, so kann man annehmen, dass sich das absolute Gewicht eines At. Kohlenstoff zu dem eines At. Sauerstoff = 6 : 8 verhalte, und dass sich 1 At. Kohlenstoff entweder mit 1 At. Sauerstoff zu Kohlenoxyd oder mit 2 At. Sauerstoff zu Kohlensäure verbinde; im Kohlenoxyd kämen dann je 6 Theile Kohlenstoff auf je 8 Theile Sauerstoff; in der Kohlensäure je 6 Theile Kohlenstoff auf je 16 Theile Sauerstoff. Man kann ferner der Wahrscheinlichkeit gemäfs das Atomgewicht des Schwefels doppelt so hoch setzen, als das des Sauerstoffes, also zu 16, wenn das Gewicht eines Atoms Sauerstoff zu 8 angenommen wird. Da nun der Erfahrung zufolge 16 Theile Schwefel mit 8, 16, 20 oder 24 Theilen Sauerstoff verbindbar sind, so kommen hier auf 1 At. Schwefel 1, 2, $2\frac{1}{2}$ oder 3 At. Sauerstoff, und da halbe Atome nicht zulässig sind, so betrachtet man die Verbindung von 16 Theilen Schwefel mit 20 Theilen Sauerstoff (= 32 : 40) als eine Verbindung von 2 At. Schwefel mit 5 At. Sauerstoff. Das Atomgewicht des Stickstoffes gleich 14 gesetzt, findet es sich, dass ein Atom Stickstoff mit 1, 2, 3, 4 oder 5 At. Sauerstoff verbindbar ist. Das Atomgewicht des Bleis zu 103,8 angenommen, hält das gelbe Bleioxyd 1 At. Blei auf 1 Sauerstoff; das braune 1 auf 2, das rothe 3 auf 4. Somit erklärt es sich, warum man die kleinste Zahl von B, die A aufnimmt, blofs mit $1\frac{1}{3}$, $1\frac{1}{2}$, 2, $2\frac{1}{2}$, 3, 4 und anderen ganzen Zahlen zu vermehren braucht, um die übrigen Verhältnisse zu finden. Denn 1 At. A nimmt bald 1, bald 2, bald mehr Atome B auf, und so ist nur Vermehrung mit ganzen Zahlen nöthig; oder 2 At. A nehmen

3 oder 5 B auf, daher Multiplication mit $1\frac{1}{2}$ und $2\frac{1}{2}$; oder 3 At. A nehmen 4 B auf, daher Multiplication mit $1\frac{1}{3}$.

In Bezug auf das zweite Gesetz ergibt sich folgendes: Wenn die Erfahrung zeigt, dass sich 1 Theil A mit 3 Theil B und mit 8 Theil C verbindet, so verhält sich unter der Voraussetzung, dass in diesen Verbindungen 1 Atom A mit 1 Atom B oder mit 1 Atom C zusammentritt, das Atomgewicht von A zu B zu C = 1 : 3 : 8; da jedoch in diesen Verbindungen auch 1 Atom A mit 2, 3, 4 und mehr Atomen B oder C vereinigt sein können, oder 2 At. A mit 3 oder 5 At. B oder C, oder 3 At. A mit 4 At. B oder C, oder auch umgekehrt 1 At. B oder C mit 2, 3 und mehr At. A u. s. w. und da endlich auch B und C nicht immer nach einer gleichen Zahl von Atomen mit einander verbindbar sind, so wird es oft nöthig, die 3 Theile B oder die 8 Theile C, oder auch beide mit einer der in der mitgetheilten Reihe enthaltenen Zahlen zu multipliciren, um das Gewichtsverhältniss zu erhalten, nach welchem sich B mit C vereinigt.

Atomgewicht der einfachen Stoffe.

Von dem *absoluten Gewicht der Atome*, welches auf jeden Fall äufserst klein ist, kann man nichts wissen. Blofs das Gewichtsverhältnifs der Atome der verschiedenen Stoffe zu einander lässt sich aus dem Gewichtsverhältnifs, nach welchem sich die einfachen Stoffe vereinigen, mit einiger Wahrscheinlichkeit bestimmen. Dieses *relative Atomgewicht* lässt sich auffinden, indem man willkührlich dem Atomgewicht irgend eines Stoffes eine bestimmte Zahl ertheilt, und nach den Gewichtsverhältnissen, wornach sich die übrigen Stoffe verbinden, die Atomgewichte dieser festsetzt. Ein Theil der Chemiker nimmt das Atomgewicht des Wasserstoffes, weil es das kleinste ist, mit Dalton = 1 an; die Mehrzahl der Chemiker jedoch setzt mit Berzelius den Sauerstoff = 100. — Die erstere Bestimmungsweise ist vorzuziehen, weil sie einfachere Zahlen liefert und dadurch das Festhalten im Gedächtniss und die stöchiometrischen Berechnungen ungemein erleichtert. Die Atomgewichte vieler anderen Stoffe scheinen einfache Multipla von dem des Wasserstoffes zu sein und erhalten daher, wenn der Wasserstoff = 1 genommen wird, einfache Zahlen, z. B. Kohlenstoff 6, Sauerstoff 8, Stickstoff 14, Schwefel 16 u. s. w. Die Zahlen fallen um mehr als 1 Decimale kleiner aus, z. B. Sauerstoff 8 statt 100, Kohlenstoff 6 statt 75, Stickstoff 14 statt 175, Schwefel 16 statt 200 u. s. w. und hierunter befinden sich gerade die Stoffe, welche die zahllosen organischen Verbindungen zusammensetzen. Zu Gunsten der zweiten Weise wird zwar angeführt, dass der Sauerstoff in die meisten Verbindungen eingehe und daher deren Berechnung erleichtert werde, wenn er durch so runde Zahlen wie 100, 200, 300, 400, 500 u. s. w. ausgedrückt werde; allein die Zahlen 8, 16, 24, 32, 40 sind schneller zu schreiben und erschweren die Addition um so weniger, als die übrigen Bestandtheile der Verbindung zugleich viel einfachere Zahlen erhalten. Aufserdem kommt auch der Wasserstoff in sehr vielen unorganischen Verbindungen vor, besonders als Wasser, und in mehr organischen als der Sauerstoff, und zwar hier nach gröfseren Atomzahlen als dieser, so dass es in der Berechnung einen sehr grofsen Unterschied macht, ob er zu 1 oder zu 12,50 gesetzt wird.

Hat man das Atomgewicht eines Stoffes willkührlich fixirt, z. B. das des Wasserstoffes = 1, so findet man die Atomgewichte der übrigen Stoffe auf folgende Weise: 100 Wasser enthalten zufolge des Versuches 11,111 Wasserstoff auf 88,889 Sauerstoff; nimmt man nun als das Wahrscheinlichere an, im Wasser sei je 1 At. Wasserstoff mit je 1 At. Sauer-

stoff vereinigt, so muss sich das Gewicht von 1 At. Wasserstoff zum Gewicht von 1 At. Sauerstoff verhalten = 11,111 : 88,889 = 1 : 8. Wenn z. B. 100 Gran Wasser x At. Wasserstoff enthalten, und also nach der Voraussetzung, dass im Wasser je 1 At. Wasserstoff mit je 1 At. Sauerstoff verbunden ist, auch x At Sauerstoff, so wiegen die x At. Wasserstoff 11,111 Gran und die x At. Sauerstoff 88,889 Gran; und wenn sich also das Gewicht von x At. Wasserstoff zum Gewicht von x At. Sauerstoff verhält = 11,111 : 88,889, so muss sich auch das Gewicht von 1 At. Wasserstoff : 1 At Sauerstoff verhalten = 11,111 : 88,889 = 1 : 8. 100 Theile Hydrothion enthalten 5,9 Theile Wasserstoff auf 94,1 Theile Schwefel; nimmt man auch in dieser Verbindung gleichviel Atome Wasserstoff und Schwefel an, so ergibt sich das Verhältniss 5,9 : 94,1 = 1 : 16, oder das Atomgewicht des Schwefels ist = 16, das des Wasserstoffes = 1 gesetzt. Prüft man ferner das Verhalten des Schwefels zum Sauerstoff, so findet es sich, dass 100 Theile schweflige Säure 50 Schwefel auf 50 Sauerstoff und 100 Theile Schwefelsäure 40 Schwefel auf 60 Sauerstoff halten. Es verhält sich 50 : 50 = 16 : 16 und 40 : 60 = 16 : 24; und, da das Atomgewicht des Schwefels zu 16, das des Sauerstoffes zu 8 gefunden worden war, so kann man folgern, dass 1 At. Schwefel = 16 in der schwefligen Säure mit 2 At. Sauerstoff = 16, und in der Schwefelsäure mit 3 At. Sauerstoff = 24 verbunden ist. Da das Kohlenoxyd 6 Theile Kohlenstoff auf 8 und die Kohlensäure 6 Theile Kohlenstoff auf 16 Theile Sauerstoff hält, so setzt man das Atom Kohlenstoff auf 6, und nimmt es im Kohlenoxyd mit 1, in der Kohlensäure mit 2 At. Sauerstoff verbunden an. Der Schwefelkohlenstoff enthält 6 Theile Kohlenstoff auf 32 Schwefel, also 1 At. Kohlenstoff auf 2 Schwefel. Desgleichen wird das Atomgewicht des Stickstoffes = 14 gesetzt, weil sich 14 Theile Stickstoff mit 8, 16, 24, 32 und 40 Theilen Sauerstoff verbinden, also 1 At. Stickstoff mit 1, 2, 3, 4 oder 5 At. Sauerstoff. Im Ammoniak sind 14 Theile Stickstoff mit 3 Theilen Wasserstoff verbunden, also 1 At. Stickstoff mit 3 At. Wasserstoff. Da im gelben Bleioxyd 103,8 Blei mit 8 Sauerstoff verbunden sind, so kann man das Atomgewicht des Bleis = 103,8 setzen; diesem entsprechend findet sich der Bleiglanz aus 103,8 Blei und 16 Schwefel zusammengesetzt, also nach gleicher Zahl der Atome. So wären, das Atomgewicht des Wasserstoffes = 1 gesetzt, folgende Atomgewichte gefunden: Sauerstoff 8, Schwefel 16, Kohlenstoff 6, Stickstoff 14, Blei 103,8, und ganz auf ähnliche Weise findet man das Atomgewicht der übrigen Elemente.

Nimmt man dagegen das Atomgewicht des Sauerstoffes = 100 an, so ändern sich die so eben gefundenen Zahlen folgendermafsen ab: Es ist 8 : 1 = 100 : 12,5; d. h. während vorher das Atomgewicht des Sauerstoffes 8 und das des Wasserstoffes 1 war, ist jetzt das erstere 100 und das letztere 12,5. Eben so erhält man das Atomgewicht des Schwefels (8 : 16 = 100 : x) = 200; des Kohlenstoffes (8 : 6 = 100 : x) = 75; des Stickstoffes (8 : 14 = 100 : x) = 175 und des Bleis (8 : 103,8 = 100 : x) = 1297,5. Kurz man hat die Atomgewichte, die nach der Annahme gefunden sind, das At. Wasserstoff wiege 1, mit 100 zu multipliciren und mit 8 zu dividiren, um die Atomgewichte zu erhalten, bei denen der Sauerstoff = 100 gesetzt ist, und umgekehrt hat man, um die letztern Atomgewichte auf die erstern zu reduciren, dieselben mit 8 zu multipliciren und mit 100 zu dividiren. So verschieden grofs auch diese Atomgewichte ausfallen, je nachdem vom Wasserstoff oder Sauerstoff ausgegangen wird, so bleibt natürlich das Zahlenverhältniss doch immer dasselbe, und die Verschiedenheit der Atomgewichte ist, da Alles blofs relativ ist, nur eine scheinbare.

Eine andere, mifslichere Abweichung der Ansichten, wodurch die Festsetzung des Atomgewichts verschieden ausfällt, liegt in Folgendem: So wie die atomistische Ansicht

nur eine wahrscheinliche Hypothese ist, so beruht auch die Annahme, dass in gewissen Verbindungen die Zahl der heterogenen Atome gleich sei, in andern ungleich, nur auf Wahrscheinlichkeitsgründen. Es lässt sich z. B. nicht beweisen, dass im Wasser je 1 Atom Wasserstoff mit je 1 Atom Sauerstoff verbunden ist; es können darin 2 und mehr Atome Wasserstoff mit 1 Atom Sauerstoff, oder 1 Atom Wasserstoff mit 2 und mehr Atomen Sauerstoff verbunden sein, und dasselbe gilt von allen übrigen Verbindungen. Während daher oben mit Dalton, Wollaston und W. Henry als das Wahrscheinlichere angenommen wurde, das Wasser halte Wasserstoff und Sauerstoff in gleicher Zahl der Atome, nehmen die meisten Chemiker mit Berzelius an, es enthalte je 2 Atome Wasserstoff auf je 1 Atom Sauerstoff. — Alsdann ist 1 At. Sauerstoff nicht 8, sondern 16 mal so schwer, als 1 At. Wasserstoff, und, das Atomgewicht des Wasserstoffes = 1 gesetzt, ist dann das des Sauerstoffes = 16; oder, das Atomgewicht des Sauerstoffes = 100 gesetzt, ist dann das des Wasserstoffes = 6,25. Denn 1 At. Sauerstoff = 16 verbindet sich nach dieser Ansicht mit 2 At. Wasserstoff = 2 . 1 = 2; oder 1 At. Sauerstoff = 100 verbindet sich mit 2 At. Wasserstoff = 2 . 6,25 = 12,5. — Diese Ansicht stützt sich vorzüglich auf das von Berzelius aufgestellte Gesetz, nach welchem *einfache Stoffe im gasförmigen Zustande bei gleichem Volumen eine gleiche Zahl von Atomen enthalten.* Da sich nun, um Wasser zu bilden, 2 Maaſs Wasserstoffgas mit 1 Maaſs Sauerstoffgas vereinigen, und da nach obigem Gesetze die 2 Maaſs Wasserstoffgas 2 mal so viel Atome enthalten, als das 1 Maaſs Sauerstoffgas, so müssen im Wasser je 2 Atome Wasserstoff mit je 1 Atom Sauerstoff verbunden sein. — Wenn 1 1 Cubikzoll Wasserstoffgas x At. Wasserstoff enthält, so hält nach diesem Gesetz 1 Cubikzoll Sauerstoffgas x At. Sauerstoff; hiernach verhalten sich die Atomgewichte dieser 2 Stoffe, wie die specifischen Gewichte ihrer Gase, denn zwischen x At. der 2 gasförmgen Stoffe muss dasselbe Gewichtsverhältniss statt finden, wie zwischen 1 At. derselben. Das spec. Gewicht des Sauerstoffgases ist 16 mal so groſs, als das des Wasserstoffgases, und also ist auch nach dieser Ansicht das Atomgewicht des Sauerstoffes 16 mal so groſs als das des Wasserstoffes; und im Wasser ist 1 At. Sauerstoff = 16 mit 2 At. Wasserstoff = 2 : 1 = 2, oder 1 At. Sauerstoff = 8 mit 2 At. Wasserstoff = 2 . ½ = 1 vereinigt, wenn man nämlich das Atom des Sauerstoffes zu 8, und das des Wasserstoffes zu ½ setzt.

In Folge dieses Gesetzes nimmt Berzelius auch die Atomgewichte des Stickstoffes, Iods, Broms, Chlors und Fluors nur halb so groſs an, als es in den meisten übrigen Hinsichten geeignet erscheint. — Das spec. Gewicht des Wasserstoffgases = 1 gesetzt, ist das des Sauerstoffgases 16, des Stickgases 14, des Ioddampfes 126, des Bromdampfes 78,4 und des Chlorgases 35,4, daher verhält sich nach Berzelius auch das Atomgewicht des Sauerstoffes zu dem dieser Stoffe = 16 : 14 : 126 : 78,4 : 35,4, oder = 8 : 7 : 63 ; 39,2 : 17,7. Bei Fluor, dessen spec. Gewicht als Gas nicht bekannt ist, hat Berzelius wegen seiner Analogie mit dem Chlor dieselbe Reduction des Atoms auf die Hälfte vorgenommen.

Hiergegen ist einzuwenden 1) dass uns nichts zur Annahme obigen Gesetzes nöthigt, dass es im Gegentheil

bereits durch die Erfahrung widerlegt ist und 2) dass man durch dasselbe zur Annahme von so kleinen Atomen veranlasst wird, wie sie in keiner Verbindung vorkommen, und wie sie sich keineswegs in den Verbindungen vertreten, und zur Annahme von weit gröfseren Zahlen, nach welchen sich die Atome vereinigen, als nöthig ist.

Zu 1. Nach der atomistischen Theorie besteht jedes Gas aus Wärmesphären, die die Atome der wägbaren Stoffe umgeben s. u. Wollte man es nun als nothwendig ansehen, dass diese Wärmehüllen bei jeder wägbaren Substanz (äufsern Druck und Temperatur gleich gesetzt) dasselbe Volum haben, so würden allerdings alle Gase bei gleichem Volum eine gleiche Zahl Atome enthalten. Dass aber eine solche Nothwendigkeit nicht besteht, sieht man schon daraus, dass dieses Gesetz bei den zusammengesetzten Gasen bald passt, bald nicht. So bildet 1 Maafs Wasserstoffgas mit 1 Maas Chlorgas 2 Maafse Hydrochlorgas. Nehmen wir nun in jedem Maafse der einfachen Gase x At. an, so haben sich durch Zusammentreten von je 1 At. Wasserstoff und 1 At. Chlor x At. Hydrochlor erzeugt, und diese nehmen den Raum von 2 Maafsen ein; also enthalten die 2 Maafse Hydrochlorgas nicht mehr At., als 1 Maafs Wasserstoffgas oder 1 Maafs Chlorgas; 1 At. Hydrochlor muss mit einer 2 mal gröfsern Wärmesphäre umgeben sein, als 1 At. Wasserstoff oder Chlor. Dieses Beispiel (viele andere kommen weiter unten vor) zeigt, dass obiges Gesetz nicht auf die zusammengesetzten Gase anwendbar ist, so wie es auch nie auf dieselben angewandt wurde; damit ist aber zugleich erwiesen, dass uns nichts zu der Annahme nöthigt, die Atome jedes *einfachen* Stoffes seyen in seinem gasförmigen Zustande mit einer gleich grofsen Wärmehülle versehen; so wie diese Hüllen bei den Atomen zusammengesetzter Körper verschieden grofs sind nach einfachen Verhältnissen, kann dieses auch bei den einfachen Stoffen vorkommen, und es lässt sich daher annehmen, die Wärmehüllen, welche ein Atom Wasserstoff, Stickstoff, Iod, Brom oder Chlor in ihrem Gaszustande umgeben, seien 2 mal so grofs, als die des Sauerstoffes, daher 2 Maafse ihrer Gase nicht mehr Atome enthalten, als 1 Maafs Sauerstoffgas. Dass man endlich diese Verschiedenheit in der Gröfse der Wärmesphären selbst bei einfachen Stoffen annehmen und daher obiges Gesetz nebst den daraus gezogenen Folgerungen über die Atomzahl aufgeben müsse, beweist die Bestimmung des spec. Gewichts des Quecksilber- und des Schwefel-Dampfes. Man setzt in der Regel das Atomgewicht des Quecksilbers = 101,4 (das des Sauerstoffes = 8), und nimmt an, im Quecksilberoxyd sei 1, im Oxydul seien 2 At. Metall mit 1 Sauerstoff verbunden; aber nach Dumas beträgt das spec. Gewicht des Quecksilberdampfes nur ein wenig mehr als das sechsfache von dem des Sauerstoffgases; hiernach wäre das Atomgewicht des Quecksilbers = 50,7 zu setzen, (das des Sauerstoffes = 8 gesetzt) und im Quecksilberoxyd wären 2, im Oxydul 4 Atome Metall auf 1 At. Sauerstoff anzunehmen, welches letztere Verhältnifs sehr unwahrscheinlich ist. Ferner nimmt man allgemein das Atomgewicht des Schwefels doppelt so grofs an, als das des Sauerstoffs. Nach obigem Gesetze müsste nun auch das spec. Gewicht des Schwefeldampfes das Doppelte von dem des Sauerstoffes betragen; es ist aber nach den directen Versuchen von Dumas und Mitscherlich 6 mal so grofs. Es ist unthunlich, hiernach das Atomgewicht des Schwefels 6 mal so grofs zu setzen, als das des Sauerstoffes, nämlich auf 48, den Sauerstoff = 8 angenommen; man würde unnatürliche Zahlenverhältnisse erhalten. Desshalb wird, jener grofsen Dichte des Schwefeldampfes ungeachtet, das Atomgewicht des Schwefels auch jetzt noch allgemein nur 2 mal so grofs gesetzt, als das des Sauerstoffes; jedoch, um die Abweichung vom Gesetze zu erklären, angenommen, dass es bei Dämpfen eher eine Ausnahme erleiden könne, als bei beständigern Gasen, dass sich der Schwefel in dem schweren Dampfe vielleicht in einem besondern Zustand der Isomerie befinde (s. unter *Amorphismus* die Veränderungen

des Schwefels beim Erhitzen), und dass der Schwefel, wofern man ihn in Dampf verwandeln könne, ohne ihn durch Erhitzen in den besondern Zustand überzuführen, vielleicht einen leichtern Dampf liefern werde. Hierauf lässt sich antworten, dass zwischen permanenteren Gasen und Dämpfen kein wesentlicher, sondern nur ein gradweiser Unterschied exsistirt und das Gesetz für beide zugleich gültig sein muss und dass, den isomeren Zustand des Schwefels im Dampfe zugegeben, dann auch vermuthet werden kann, der Sauerstoff befinde sich im Sauerstoffgas in einem ähnlichen isomeren Zustande, und liefere desshalb ein 2 mal dichteres Gas, als die meisten übrigen einfachen Stoffe. Kurz dieselben uns unbekannten Ursachen, welche bewirken, dass 1 Maaſs Schwefeldampf 6 mal und 1 Maaſs Hydrochlorgas nur $\frac{1}{2}$ mal so viel Atome hält, als 1 Maaſs Wasserstoffgas, Stickgas u. s. w. können auch bewirken, dass 1 Maaſs Sauerstoffgas 2 mal so viel Atome hält.

Zu 2. Keine Verbindung hält ein so kleines Atom Wasserstoff, Stickstoff, Chlor u. s. w., wie es Berzelius annimmt; auch nicht 3, 5, 7 u. s. w. solcher Atome, sondern 2, 4, 6, 8 u. s. w. derselben. Hierdurch wird die Exsistenz so kleiner Atome unwahrscheinlich und ihre Annahme erscheint überflüssig und lästig. — Nach Berzelius muss, das At. des Sauerstoffs = 8 gesetzt, das des Wasserstoffes = $\frac{1}{2}$, des Stickstoffes = 7, des Iods = 63, des Broms = 39,2, des Chlors = 17,7 und des Fluors = 9,37 gesetzt werden. Allein 39,2 Kalium, welche 8 Sauerstoff aufnehmen, brauchen 2 . 63 Iod, 2 . 39,2 Brom, 2 . 17,7 Chlor und 2 . 9,37 Fluor. Also sind 2 Atome dieser Stoffe nöthig, um die Stelle von 1 At. Sauerstoff in der Verbindung mit Kalium zu vertreten; erst 2 At. derselben sind das *Aequivalent* von 1 At. Sauerstoff. Nimmt man die Atome doppelt so groſs, so fällt der Begriff Atom und Aequivalent zusammen und es werden alle Verwechslungen vermieden. Bei der Ansicht von Berzelius muss man sie in vielen Fällen wohl unterscheiden. Diese Verhältnisse haben Berzelius bestimmt, die *Doppelatome* einzuführen. Ein Doppelatom Wasserstoff, Stickstoff, Iod, Brom, Chlor und Fluor entspricht dann dem einfachen Atome dieser Stoffe, wie es in diesem Werke angenommen ist.

Ueber die Gründe, zu Gunsten der Ansicht von Berzelius, aus der specifischen Wärme der einfachen Stoffe entnommen, s. Capitel *Wärme*.

Bei Festsetzung der Atomgewichte leiten vorzüglich folgende Grundsätze:

1. Man nehme an, dass sich die heterogenen Atome nach möglichst einfachem Zahlenverhältniss vereinigen, und setze diesem gemäſs ihr Gewicht fest. So kann man, den Wasserstoff = 1 und den Sauerstoff = 8 gesetzt, dem Schwefel kein schicklicheres Gewicht geben, als 16. Dann verbindet sich 1 At. Schwefel mit 1 Wasserstoff zu Hydrothion, mit 1 Sauerstoff zu unterschwefliger, mit 2 zu schwefliger, mit 3 zu Schwefelsäure u. s. w.; wollte man das Atomgewicht des Schwefels in Gemäſsheit des spec. Gewichts seines Dampfes zu 48 setzen, so erhält man statt der obigen Verhältnisse folgendes: 1 At. Schwefel zu 3 Wasserstoff; und 1 At. Schwefel zu 3, 6 und 9 Sauerstoff.

2. Man nehme keine kleinere Atomgewichte an, als sie in den Verbindungen wirklich vorkommen. — Dies ist bereits in Bezug auf die von Berzelius angenommenen kleineren Atome des Wasserstoffes, Stickstoffes, Iods, Broms, Chlors und Fluors erörtert, findet aber auch seine Anwendung bei Phosphor, Arsenik und Antimon.

3. In der Regel muss das Gesammtgewicht der Atome, welche eine Säure bilden, so viel betragen, dass das zusammengesetzte Atom gerade zur Sättigung von 1 At. Salzbasis hinreicht. — So bilden 16 Theile Schwefel mit 3 . 8 Sauerstoff

40 Schwefelsäure, und 103,8 Theile Blei mit 8 Sauerstoff 111,8 Bleioxyd, und es sättigen gerade 40 Schwefelsäure 111,8 Bleioxyd. Setzt man den Schwefel, der Dichtigkeit seines Dampfes wegen, auf 48, so würden diese 48 Theile mit 72 Sauerstoff 120 Schwefelsäure bilden und diese würden 3 . 111,8 Theile, also 3 At. Bleioxyd sättigen. Von dieser Regel kommen jedoch einige unabweisbare Ausnahmen vor, daher man genöthigt ist aufser den *einbasischen* Säuren, von denen 1 At 1 At. Basis sättigt, noch *zweibasische*, *dreibasische* und vielleicht noch *vier*- und *fünfbasische* zu unterscheiden, von welchen 1 At. Säure entweder 2 oder 3 oder mehr At. Basis sättigt.

4. Wenn sich ein Metall nur nach einem Verhältniss mit dem Sauerstoff zu einer Salsbasis vereinigt, so nimmt man, wenn nicht Gründe des Isomorphismus dagegen streiten, an, die Verbindung halte Metall und Sauerstoff in gleicher Atomzahl. Im Kali 1 At. Kalium auf 1 Sauerstoff; im gelben Bleioxyd 1 At. Blei auf 1 Sauerstoff. — Bildet ein Metall mit verschiedenen Mengen von Sauerstoff verschiedene Salzbasen, so hat man in derjenigen Verbindung eine gleiche Zahl von Metall- und Sauerstoff- Atomen anzunehmen, welche sich als die stärkere Salzbasis erweist. — Das Eisenoxydul ist eine stärkere Basis als das Eisenoxyd. Da nun in ersterem 8 Theile Sauerstoff mit 27,2 Eisen verbunden sind, so ergibt sich bei Annahme einer gleichen Atomzahl das Atomgewicht des Eisens = 27,2; im Eisenoxyd sind 2 . 27,2 Theile Eisen mit 3 . 8 Sauerstoff verbunden, oder 2 At. mit 3 Atomen. Wollte man im Eisenoxyd eine gleiche Atomzahl annehmen, so würde 1 At. Eisen 18,1 wiegen, und das Oxydul würde 3 At. Metall auf 2 Sauerstoff halten. Ferner ist das Quacksilberoxyd eine stärkere Salzbasis, als das Quecksilberoxydul. Im Oxyd kommen auf 8 Theile Sauerstoff 101,4 Quecksilber, im Oxydul auf 8 Sauerstoff 202,8 Quecksilber. Demnach ist das Atomgewicht des Quecksilbers zu 101,4 zu setzen; das Oxyd hält auf 1 At. Sauerstoff 1, das Oxydul 2 At. Metall. Ganz auf dieselbe Weise verhält es sich mit dem Kupferoxyd und Kupferoxydul, nur, dass das Atomgewicht des Kupfers ein anderes, nämlich = 31,8 ist. Umgekehrt verhält es sich mit den Oxyden des Zinnes; hier ist das Zinnoxydul (59 Zinn auf 8 Sauerstoff) die stärkere und das Zinnoxyd (59 Zinn auf 16 Sauerstoff) die schwächere Basis.

5. Man nimmt an, dass Stoffe, die sich in physikalischen und chemischen Verhältnissen sehr ähnlich sind, sich mit einem dritten Stoff nach derselben Atomzahl verbinden. Wenn man annimmt, dass die Verbindung des Nickels mit dem Sauerstoff in dem Verhältniss von 1 : 1 und von 2 : 3 At. erfolgt, so muss auch dasselbe bei dem dem Nickel so höchst analogen Kobalt der Fall seyn.

6. Von gröfster Wichtigkeit zur sichern Bestimmung der Atomzahlen und Atomgewichte ist der Isomorphismus s. u. Wenn in einer krystallisirten Verbindung ein Stoff durch einen andern *analogen* ohne Aenderung der Krystallform vertreten werden kann, so ist anzunehmen, dass dieses nach einer gleichen Anzahl von Atomen erfolgt. Wenn daher 2 Verbindungen von derselben Krystallgestalt vorkommen, die übrigens dieselben Bestandtheile nach derselben Atomzahl enthalten, nur dass die eine den Stoff A, die andre den Stoff B enthält, und man Gründe hat anzunehmen, die erstere Verbindung halte 1 At. A oder 2 At. A u. s. w.; so muss auch

die andre Verbindung 1 At. B oder 2 At. B u. s. w. enthalten. Da nur eine Verbindung des Alumiums mit Sauerstoff bekannt ist, die Alaunerde, so könnte man in ihr 1 At. Metall auf 1 At. Sauerstoff annehmen; aber die Alaunerde krystallisirt als Sapphir in denselben spitzen Rhomboedern, wie das Eisenoxyd als Eisenglanz und wie das künstlich erhaltene Chromoxyd. Diese beiden Oxyde bilden ferner mit Schwefelsäure, Kali und Wasser dieselben regulären Oktaeder, wie die Alaunerde im gewöhnlichen Alaun; in allen diesen Salzen finden sich 4 At. Schwefelsäure, 1 Kali und 24 At. Waser. Hiernach ist die Alaunerde mit jenen Oxyden isomorph und muſs daher auch nach derselben Atomzahl zusammengesetzt seyn. Da nun nach Grundsatz 4. angenommen wurde, das Eisenoxyd halte 2 Atom Metall auf 3 Sauerstoff, so muss es sich mit der Alaunerde ebenso verhalten. 100 Alaunerde halten 53,31 Alumium und 46,69 Sauerstoff; 46,69 : 53,31 = 24 : 27,4; also sind mit 24 (3 At.) Sauerstoff 27,4 (2 At.) Alumium verbunden, und 1 At. Alumium ist = 13,7. Ferner ist das Zinnoxyd als Zinnstein, mit dem Titanoxyd als Rutil gleich krystallisirt; da nun nach 4. als wahrscheinlich angenommen wurde, das Zinnoxyd halte auf 1 Metall 2 Sauerstoff, so muss auch beim Titanoxyd dasselbe Zahlenverhältniss obwalten. Das Kupferoxyd zeigt sich in seinen Verbindungen isomorph mit Bittererde, Zinkoxyd, Eisenoxydul und vielen andern Oxyden, in welchen allgemein 1 At. Metall auf 1 At. Sauerstoff angenommen wird; also muss es sich mit dem Kupferoxyd ebenso verhalten und dieser Grund tritt zu dem unter 4. angeführten. Die ausführlichere Entwickelung dieser Verhältnisse s. bei *Isomorphismus*.

Ueber die Bestimmung des Atomgewichts der einfachen Stoffe aus ihrer spec. Wärme s. *Wärme*.

Der hier folgenden Tabelle über das Atomgewicht der einfachen Stoffe liegen fast allein die durch Berzelius bewerkstelligten Analysen ihrer Verbindungen zu Grunde, eine ebenso schwierige als grofsartige Arbeit, durch welche sich Berzelius ein unsterbliches Verdienst um die Chemie erworben hat. Die Spalte A nennt die einfachen Stoffe; B enthält die für dieselben von Berzelius eingeführten Zeichen; in der Spalte C u. D befinden sich die Atomgewichte, wie sie sich nach den so eben entwickelten Grundsätzen als die wahrscheinlichsten ergeben möchten, und zwar ist in der Spalte C, welche für dieses Werk vorzugsweise benutzt werden wird, das Atomgewicht des Wasserstoffes = 1, in der Spalte D das des Sauerstoffes = 100 gesetzt. Die Spalte E u. F halten die Atomgewichte nach Berzelius, und zwar ist bei E das Gewicht eines einfachen Wasserstoffatoms = 0,5, das eines Doppelatoms Wasserstoff = 1 angenommen, und bei F das Atomgewicht des Sauerstoffs = 100 gesetzt. Die Zahlen dieser letzten Spalte werden von der Mehrzahl der Chemiker mit Berzelius benutzt. — Die Atomgewichte des Lanthans und Ceriums sind nach der ungefähren Bestimmung von F. J. Otto (*Graham Lehrb.* 1, 222) in die Tabelle aufgenommen.

Atomgewicht der einfachen Stoffe.

A	B	C	D	E	F
Sauerstoff	O	8	100	8,01	100
Wasserstoff	H	1	12,5	0,50	6,2398
Kohlenstoff	C	6	75	6,13	76,44
Boron	B	10,8	135	10,91	136,20
Phosphor	P	31,4	392,5	15,72	196,14
Schwefel	S	16	200	16,12	201,17
Selen	Se	40	500	39,63	494,58
Iod	I	126	1575	63,28	789,75
Brom	Br	78,4	980	39,20	489,75

A	B	C	D	E	F
Chlor	Cl	35,4	442,5	17,74	221,33
Fluor	F	18,7	233,75	9,37	116,90
Stickstoff	N	14	175	7,09	88,52
Kalium	K	39,2	490	39,26	489,92
Natrium	Na	23,2	290	23,31	290,90
Lithium	L	6,4	80	6,44	80,33
Baryum	Ba	68,6	857,5	68,66	856,88
Strontium	Sr	44	550	43,85	547,29
Calcium	Ca	20,5	256,25	20,52	256,02
Magnium	Mg	12,7	158,75	12,69	158,35
Lanthan		36,1	451,7		
Cerium	Ce	46,3	578,8		
Yttrium	Y	32,2	402,5	32,25	402,51
Glycium	G	17,7	221,25	26,54	331,26
Alumium	Al	13,7	171,25	13,72	171,17
Thorium	Th	59,6	745	59,65	744,90
Zirkonium	Zr	22,4	280	33,67	420,20
Silicium	Si	14,8	185	22,22	277,31
Titan	Ti	24,5	306,25	24,33	303,66
Tantal	Ta	185	2312,5	92,45	1153,72
Scheel	W	95	1187,5	94,80	1183,00
Molybdän	Mo	48	600	47,96	598,52
Vanad	V	68,6	857,5	68,66	856,89
Chrom	Cr	28,1	351,25	28,19	351,82
Uran	U	217	2712,5	217,26	2711,36
Mangan	Mn	27,6	345	27,72	345,89
Arsenik	As	75,2	940	37,67	470,04
Antimon	Sb	129	1612,5	64,62	806,45
Tellur	Te	64	800	64,25	801,76
Wismuth	Bi	106,4	1330	71,07	886,92
Zink	Zn	32,2	402,5	32,31	403,23
Kadmium	Cd	55,8	697,5	55,83	696,77
Zinn	Sn	59	737,5	58,92	735,29
Blei	Pb	103,8	1297,5	103,73	1294,50
Eisen	Fe	27,2	340	27,18	339,21
Kobalt	Co	29,6	370	29,57	368,99
Nickel	Ni	29,6	370	29,62	369,68
Kupfer	Cu	31,8	397,5	31,71	395,71
Quecksilber	Hg	101,4	1267,5	101,43	1265,82
Silber	Ag	108,1	1351,25	108,30	1351,61
Gold	Au	199	2487,5	99,60	1243,01
Platin	Pt	98,7	1233,75	98,85	1233,50
Palladium	Pd	53,4	667,5	53,36	665,90
Rhodium	R	52,1	651,25	52,2	651,39
Iridium	Ir	98,7	1233,75	98,84	1233,50
Osmium	Os	99,6	1245	99,72	1244,49

Die Abweichungen der Zahlen in den Spalten C D und E F erklären sich aus Folgendem: Bei C D ist angenommen, das Atomgewicht des Sauerstoffs betrage gerade das 8fache von dem des Wasserstoffs, während es bei E F vom Doppelatom des Wasserstoffs das 8,01 fache (oder genauer das 8,0083fache) beträgt; so sind auch bei C D die Brüche der übrigen Zahlen möglichst abgekürzt. — Bei E F sind die Atomgewichte des Wasserstoffes, Iods, Broms, Chlors, Fluors und Stickstoffes aus den oben angeführten Gründen auf die Hälfte gesetzt. — Bei C D ist gemäfs dem Grundsatz 2. das Atomgewicht des Phosphors, Arseniks und Antimons verdoppelt; nach C D hält die Phosphor-, Arsenik-, oder Antimon-Säure auf 1 At. Phos-

phor oder Metall 5 Sauerstoff, nach E F auf 2 Phosphor oder Metall 5 Sauerstoff. — Bei C D ist angenommen, die Süfserde und Zirkonerde halten auf 1 At. Glycium oder Zirkonium 1 At. Sauerstoff; bei E F halten sie auf 2 Atom Metall 3 Saucrstoff. — Bei C D ist angenommen, die Kieselerde halte auf 1 At. Silicium 2 At. Sauerstoff; bei E F sie halte auf 1 Atom Metall 3 Sauerstoff. — Bei C D ist angenommen, die Tantalsäure und das Goldoxyd halten auf 1 At. Metall 3 Sauerstoff; bei C F, sie halten auf 2 At. Metall 3 Sauerstoff. — Bei C D ist, wie dieses schon früher von Berzelius geschehen war und neuerdings von ihm als annehmbar gehalten wird, angenommen, das Wismuthoxyd halte auf 2 Atome Metall 3 Sauerstoff; bei E F, es halte auf 1 Atom Metall 1 Sauerstoff.

Bei der Vergleichung der in Spalte C aufgezeichneten Atomgewichte ergiebt sich Folgendes:

1. Die Atomgewichte der übrigen einfachen Stoffe sind oft ein Multiplium nach einer ganzen Zahl von dem des Wasserstoffes, z. B. Kohlenstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel, Selen, Strontium, Molybdän u. s. w. Sollte es ein Naturgesetz sein, wie es Prout und Thomson vermuthen, dass die Atomgewichte aller übrigen Elemente durch das des Wasserstoffs theilbar sind? Wollte man der Idee Raum geben, dass es nur Eine ursprüngliche wägbare Materie giebt, so müsste es der Wasserstoff seyn, da er die kleinsten Atome hat, und es müsste angenommen werden, dass, wenn sich diese Atome nach verschiedener Zahl auf eine solche Weise zusammenfügen, dass sie durch die bis jetzt bekannten Mittel nicht wieder trennbar sind, die gröfsern und schwerern Atome der übrigen Stoffe entstehen, deren Atomgewichte dann nothwendig durch das des Wasserstoffes müssen getheilt werden können. Jedoch zeigen die Atomgewichte der meisten Stoffe, so grofse Abweichungen von dieser Annahme, dass es Berzelius nur als eine Zufälligkeit ansieht, wenn sie durch das des Wasserstoffes einigermafsen genau theilbar sind, und *ganz genau* theilbar sind sie nach ihm niemals, wie Spalte E oder F zeigt. Dennoch zeigen die neuern Versuche von Dumas u. Stass (*Ann. Chim Phys.* 76,1), welche das Atomgewicht des Kohlenstoffs genau = 6 und die von Liebig u. Redtenbacher (*Ann. Pharm.* 38, 113), welche es = 6,068 fanden, dass die Frage noch nicht entschieden ist.

2. Es giebt Gruppen von Elementen, welche ähnliche physikalische und chemische Verhältnisse zeigen. Ob eine solche Gruppe gerade aus 3 Elementen bestehe, wie Döbereiner (*Pogg.* 15, 301) will, welcher die Elemente nach der *Trias* gruppirt, bleibe dahingestellt. Die Atomgewichte solcher ähnlichen Elemente stehen meistens in einfachem Verhältnisse zu einander; bald sind sie sich fast gleich, bald sind sie Multipla von einander nach einer ganzen Zahl oder sie nehmen wenigstens in einer arithmetischen Ordnung zu. Es sind sich ähnlich, und haben fast dasselbe Atomgewicht: Chrom 28,1, Mangan 27,6 und Eisen 27,2; — Kobalt 29,6 und Nickel 29,6; — Zink 32,2, Kupfer 31,8; — Platin 98,7, Iridium 98,7 und Osmium 99,6: Beim Sauerstoff, Schwefel, Selen, Tellur und Antimon sind die Atomgewichte 8, 16, 40, 64, 129, also = 1 : 2 : 5 : 8 und 16. Die Atomgewichte des Fluors, Chlors, Broms und Iods sind 18,7; 35,4; 78,4; 126; also ungefähr = 2 : 4 : 9 : 14, und das Atomgewicht des Chlors + dem des Iods, durch 2 getheilt, gibt ungefähr das des Broms $\frac{35,4 + 126}{2} = 80,7$, so wie auch das Brom nach allen seinen physischen und chemischen Verhältnissen zwischen Chlor und Iod gerade in der Mitte steht. Die Atomgewichte des Lithiums, Natriums und Kaliums sind 6,4; 23,2 und 39,2; $\frac{6,4 + 39,2}{2} = 22,8$; das Atomgewicht des Natriums liegt also fast genau in der Mitte, so wie das Natrium auch in andern Beziehungen zwischen Lithium und Kalium gerade in der Mitte liegt. Die Atomgewichte des Magniums,

Calciums, Strontiums und Baryums sind 12,7; 20,5; 44 und 68,6, also ungefähr = 3 : 5 : 11 : 17, und auch hier erhält man durch Addition des Atomgewichts des Calciums zu dem des Baryums und Division mit 2 ziemlich genau das des auch in allen übrigen Verhältnissen in der Mitte stehenden Strontiums; $\frac{20,5 + 68,6}{2} = 44,55$. Das Atomgewicht des Lanthans ist ungefähr das 3fache von dem des Magniums. Die Gewichte des Siliciums, Zirkoniums und Thoriums sind 14,8; 22,4; 59,6, also ungefähr = 2 : 3 : 8. — Die des Titans, Molybdäns, Scheels und Tantals sind: 24,5; 48; 95; 185, also ungefähr = 1 : 2 : 4 : 8. Das des Chroms ist 28,1, das des Vanads 68,6, ungefähr = 2 : 5. Das des Mangans ist 27,6, das des Urans 217, ungefähr = 1 : 8. Das des Phosphors 31,4 + dem des Arseniks 75,2, gibt 106,6, also ungefähr das des Wismuths = 106,4. Das des Palladiums ist 53,4, das des Silbers 108,1, also ungefähr = 1 : 2. Das des Bleis = 103,8 liegt beinah in der Mitte zwischen dem des Quecksilber = 101,4 und dem des Silbers = 108,1. Wenn auch einige dieser Zahlenverhältnisse zufällig sein und bei einer noch genaueren Bestimmung der Atomgewichte verschwinden mögen, so ist andrerseits zu erwarten, dass hierdurch die meisten dieser Verhältnisse mit mathemathischer Schärfe hervortreten werden.

Verhältniss des Atomgewichtes der einfachen Stoffe zu ihrem specifischen Gewichte.

Je mehr Atome eines Stoffes in einem bestimmten Raume enthalten sind, und je schwerer die Atome, desto gröſser muſs sein spec. Gewicht sein; das spec. Gewicht eines Stoffs ist also das Product der Atomzahl in das Atomgewicht; und daher gibt das spec. Gewicht des Stoffs, dividirt durch das Atomgewicht, die *Atomzahl bei gleichem Volum.* Bei Stoffen, die bei gleichem Volum gleich viele Atome halten, muss sich das spec. Gewicht verhalten wie das Atomgewicht.

1. Bei elastisch flüssigen Stoffen.

Das Atomgewicht der elastisch flüssigen Stoffe, sie seien permanentere oder Dämpfe, steht in einem einfachen Verhältnisse zu ihrem spec. Gewichte, das der Luft = 1 gesetzt, bei derselben Temperatur und demselben Druck. Folgende Tafel gibt unter A die einfachen Stoffe, unter B ihr Atomgewicht, unter C das spec. Gewicht ihres Gases; D hierauf die Atomzahl, erhalten durch Division des spec. Gewichts mit dem Atomgewicht; E dann folgt die reducirte Atomzahl, bei welcher von der Annahme ausgegangen ist, 1 Maaſs Wasserstoffgas halte 1 Atom Wasserstoff, und also mit der Atomzahl des Wasserstoffes = 0,0693 die übrigen Atomzahlen der Spalte D dividirt wurden. F die letzte Spalte gibt das spec. Gewicht der gasförmigen Stoffe an, das des Wasserstoffes = 1 gesetzt, wodurch das einfache Verhältniss zwischen spec. Gewicht und Atomgewicht noch anschaulicher wird.

A	B Atom-gewicht	C Spec. Gew. Luft = 1	D Atomzahl	E Reducirte Atom-zahl	F Spec. Gew. Wasserstoffgas = 1
Schwefel	16	6,9000	0,4312	6	96
Phosphor	31,4	4,4200	0,1408	2	62,8
Arsenik	75,2	10,6000	0,1423	2	150,4
Sauerstoff	8	1,1093	0,1386	2	16
Wasserstoff	1	0,0693	0,0693	1	1
Iod	126	8,7160	0,0691	1	126
Brom	78,4	5,5400	0,0709	1	78,4
Chlor	35,4	2,4543	0,0693	1	35,4
Stickstoff	14	0,9706	0,0693	1	14
Quecksilber	101,4	6,9760	0,0688	1	101,4

Nach dieser Tabelle enthalten die einfachen Stoffe im elastisch flüssigen Zustande bei gleichem Volum entweder 1 mal x Atome, oder 2 oder 6 mal x Atome. Hiernach zerfallen sie in folgende Classen:

a. *Sechsatomige Gase.* Schwefel.

b. *Zweiatomige Gase.* Phosphor, Arsenik, Sauerstoff.

c. *Einatomige Gase.* Wasserstoff, Iod, Brom, Chlor, Stickstoff, Quecksilber.

Bei den elastisch flüssigen zusammengesetzten Stoffen kommen aufserdem noch $\frac{2}{3}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{3}$ und $\frac{1}{4}$ atomige Gase vor, s. u.

Wenn ein Stoff Gasgestalt annimmt, so umgeben sich demnach seine Atome mit Wärmesphären, deren Volum sich verhält wie 1 (bei den 6atomigen Gasen) : 3 (bei den 2atomigen Gasen) : 6 (bei den 1atomigen Gasen) : 9 (bei den $\frac{2}{3}$ atomigen Gasen) : 12 (bei den $\frac{1}{2}$atomigen Gasen) : 18 (bei den $\frac{1}{3}$ atomigen Gasen) : 24 (bei den $\frac{1}{4}$ atomigen Gasen). Also wächst die Gröfse der Gaskugeln in dem einfachen Verhältnisse von 1 : 3 : 6 : 9 : 12 : 18 : 24. Je kleiner die Gaskugeln eines Stoffes sind, eine desto gröfsere Zahl geht in denselben Raum, z. B. von den Gaskugeln des Schwefels 6 mal so viel, als von den 6 mal gröfseren Gaskugeln des Wasserstoffes. Die Ursache von dieser verschiedenen Gröfse der Wärmehüllen bei verschiedenen Stoffen ist unbekannt.

Die letzte Spalte, in welcher das spec. Gewicht des Wasserstoffes = 1 angenommen wurde, zeigt, dass bei allen 1atomigen Gasen spec. Gewicht und Atomgewicht zusammenfallen, weil auch das Atomgewicht des Wasserstoffes = 1 gesetzt ist; und dass das spec. Gewicht der zweiatomigen Gase 2 mal und das der 6atomigen Gase 6mal so grofs ist, als das Atomgewicht.

Um 2 gasförmige Stoffe nach gleicher Anzahl der Atome zusammenzubringen, sind in dem Falle gleiche Maafse beider Gase nöthig, wenn sie zu derselben Classe gehören; dagegen mehrere Maafse des einen auf 1 des andern, wenn letzteres Gas bei gleichem Volum mehr Atome hält, z. B. gleiche Maafse Wasserstoff- und Chlorgas, weil beide Gase einatomig sind: 2 Maafs Wasserstoffgas auf 1 Maafs Sauerstoffgas, weil ersteres 1-, letzteres 2atomig ist; 6 Maafs Wasserstoffgas auf 1 Maafs Schwefeldampf, weil letzterer 6 mal so viel Atome enthält, als ersteres, u. s. w. Hätte man 1 At. des einen Gases mit 2, 3, 4 oder mehr Atomen des andern zu vereinigen, oder 2 mit 3, so hätte man gleichatomige Gase nach demselben Maafsverhältnisse von 1 : 2, 3, 4 u. s. w.; oder von 2 mit 3 Maafsen zusammenzubringen; bei Gasen verschiedener Classen hätte man die Maafse desjenigen Gases, welches die kleinere

Atomzahl hält, mit der schicklichen Zahl zu multipliciren. So bildet 1 At. Schwefel mit 2 Sauerstoff die schweflige Säure, da jedoch der Schwefeldampf 3 mal so viel Atome hält, als das Sauerstoffgas, so sind auf 1 Maafs Schwefeldampf 3 . 2 = 6 Maafs Sauerstoffgas nöthig. Es finden daher alle Verbindungen der gasförmigen Stoffe nach einfachen Maafsverhältnissen statt, von denen bis jetzt folgende bekannt sind: 1 : 1; 1 : 2; 1 : 3; 1 : 4 (Stickgas und Wasserstoffgas zu Ammonium); 1 : 6; 1 : 9 (Schwefeldampf und Sauerstoffgas zu Schwefelsäure); 1 : 10; 2 : 3 (Stickgas und Sauerstoffgas zu salpetriger Säure); 2 : 5 (Stickgas und Sauerstoffgas zu Salpetersäure); 2 : 7 (Chlorgas und Sauerstoffgas zu Ueberchlorsäure) und 3 : 4 (Sauerstoffgas und Stickoxydgas zu Salpetersäure). Die hier nicht specificirten Fälle finden sich auf der Tabelle Seite 66.

Da fast alle einfache Stoffe durch höhere Temperatur in den elastisch flüssigen Zustand versetzt werden können, und da es nicht zu bezweifeln ist, das diejenigen, bei denen dieses noch nicht gelungen ist, hierzu nur einer höheren Temperatur bedürfen, als man bis jetzt hervorzubringen vermochte, und dass diese fixeren Stoffe im Gaszustande dasselbe einfache Verhältniss zwischen specifischem Gewicht und Atomgewicht zeigen werden, wie die flüchtigeren, so lässt sich nach Wahrscheinlichkeitsgründen das spec. Gewicht auch solcher Stoffe berechnen, die theils noch gar nicht in den Gaszustand versetzt worden sind, theils hierzu einer zu hohen Temperatur bedürfen, als dass es möglich wäre, das spec. Gewicht ihres Dampfes direct zu bestimmen. Das Kohlenoxyd besteht z. B. aus 6 Theilen (1 At.) Kohlenstoff und 8 Theilen (1 At) Sauerstoff; die Kohlensäure aus 6 Theilen Kohlenstoff und 16 Theilen (2 At.) Sauerstoff. Nimmt man, was das Wahrscheinlichste sein möchte, an, der Kohlenstoffdampf gehöre gleich dem Wasserstoffgas in die Classe der 1 atomigen Gase, und es seien daher im Kohlenoxydgase 2, im kohlensauren 1 Maafs Kohlenstoffdampf mit 1 Maafs Sauerstoffgas vereinigt, dann verhält sich das spec. Gewicht des Sauerstoffgases zu dem des Kohlenstoffdampfes = 16 : 6 = 1,1093 : 0,416. d. h. wenn bei einer Temperatur und einem Druck, bei welchem der Kohlenstoffdampf bestehen kann, 1 Maafs Luft 1,000 wiegt, so wiegt unter diesen Umständen 1 Maafs Sauerstoffgas 1,1093 und 1 Maafs Kohlenstoffdampf 0,416. Nimmt man dagegen an, der Kohlenstoffdampf sei gleich dem Sauerstoffgase ein 2 atomiges Gas, so müssen im Kohlenoxydgas, welches gleiche Atome beider Stoffe enthält, auch gleiche Maafse, und im kohlensauren Gas 2 Maafs Sauerstoffgas auf 1 Maafs Kohlenstoffdampf angenommen werden, und dann verhält sich das spec. Gewicht des Sauerstoffgases zu dem des Kohlenstoffdampfes = 8 : 6, also = 1,1093 : 0,832.

2. Bei starren und tropfbar flüssigen Stoffen.

Es zeigen sich hier weniger einfache Verhältnisse zwischen specifischem und Atomgewicht wegen verschiedener störender Ursachen. — Je gröfser die Atome, destp weniger reichen, wenn die Zwischenräume nicht verhältnissmäfsig verengert werden, zur Ausfüllung eines bestimmten Raumes hin. Die verschieden grofse Cohäsion bewirkt eine verschieden starke Annäherung der Atome und dadurch eine verschiedene Weite der Zwischenräume. Es können ferner bei demselben Stoffe die Zwischenräume verschieden weit sein; so ist ein nach dem Schmelzen erstarrtes Metall spec. leichter, als ein gestrecktes. Endlich dehnt sich der eine Stoff beim Erwärmen mehr aus, als der andere. Alle diese Störungen, welche kein genaues Verhältniss zwischen Atomgewicht und spec. Gewicht gestatten, fallen bei der Gasform hinweg; hier beträgt das Volum des Atoms in Vergleich mit dem der Wärmesphären so wenig, dass es nicht in Betracht kommt; die Cohäsion ist in den Gasen völlig überwunden, und alle zeigen bei gleicher Erwärmung gleiche Ausdehnung.

Die folgende Tabelle hat im Ganzen die Einrichtung der letzteren. Spalte A: die einfachen Stoffe in der Ordnung, wie ihre Atomzahl bei gleichem Volum abnimmt. — Spalte B: das Atomgewicht derselben. — Spalte C: das spec. Gewicht derselben im starren oder tropfbar flüssigen Zustande, das des Wassers = 1,000 gesetzt; bei den Metallen ist das spec. Gew angenommen, das sie nach dem Schmelzen und Erstarren zeigen, nicht das nach dem Strecken. — Spalte D: der Quotient, durch Division des spec. Gewichts mit dem Atomgewicht erhalten, oder die Atomzahl. — Spalte E: der Quotient der Spalte D, mit 770 multiplicirt, sofern die Luft 770 mal leichter ist, als das Wasser, um die Atomzahlen dieser Tabelle mit der der vorigen, bei der das spec. Gewicht der Luft = 1,000 genommen wurde, in Einklang zu bringen und vergleichbar zu machen. — Spalte F: die Atomzahl der Spalte E durch 0,0693 getheilt. Sonach ist die Spalte F dieser Tabelle mit der Spalte E der vorigen übereinstimmend; sie gibt die Zahl der Atome des festen oder tropfbaren Stoffes an, die in einem Raume enthalten sind, der 1 At. Wasserstoffgas zu fassen vermag. — Spalte G: die Zahlen aus der Spalte F der vorigen Tabelle, welche die reducirte Atomzahl des Stoffes in *Gasgestalt* angeben, in 1 Maafs Wasserstoffgas 1 At. angenommen.

A	B	C	D	E	F	G
			Atomzahl.			
	Atom-gewicht.	Spec. Gewicht.	Wasser = 1.	Luft = 1.	Redu-cirt.	Gas-form.
Kohlenstoff	6	3,5000	0,5833	449,141	6481	1?
Nickel	29,6	8,6370	0,2918	224,686	3242	
Mangan	27,6	8,0000	0,2898	223,146	3220	
Kobalt	29,6	8,5384	0,2885	222,145	3205	
Eisen	27,2	7,8439	0,2883	221,991	3203	
Kupfer	31,8	8,7210	0,2742	211,134	3046	
Platin	98,7	21,5000	0,2178	167,706	2420	
Titan	24,5	5,2800	0,2155	165,935	2394	
Palladium	35,4	11,5000	0,2153	165,781	2392	
Rhodium	52,1	11,2000	0,2149	165,473	2388	
Zink	32,2	6,9154	0,2148	165,396	2386	
Chrom	28,1	5,9000	0,2100	161,700	2333	
Iridium	98,7	18,6300	0,1887	145,299	2096	
Scheel	95	17,4000	0,1831	140,987	2034	
Molybdän	48	8,6000	0,1792	137,984	1991	
Kadmium	55,8	8,6355	0,1547	119,119	1719	
Quecksilber	101,4	13,5590	0,1337	102,949	1485	1
Schwefel	16	2,0000	0,1250	96,250	1388	6
Zinn	59	7,2900	0,1236	95,172	1373	
Blei	103,8	11,3889	0,1097	84,469	1218	
Selen	40	4,3100	0,1077	82,929	1196	
Osmium	99,6	10,0000	0,1004	77,308	1116	
Tellur	64	6,2580	0,0978	75,306	1088	
Silber	108,1	10,4280	0,0964	74,218	1071	
Gold	199	19,2000	0,0961	73,997	1068	
Wismuth	106,4	9,8220	0,0922	70,994	1024	
Arsenik	75,4	5,9590	0,0792	60,984	880	2
Phosphor	31,4	1,7500	0,0557	42,889	619	2
Antimon	129	6,7010	9,0519	39,963	576	
Natrium	23,2	0,9722	0,0419	32,263	466	
Uran	217	9,0000	0,0415	31,955	461	
Iod	126	4,9480	0,0393	30,261	437	1
Brom	78,4	2,9800	0,0380	29,260	422	1
Chlor	35,4	1,3333	0,0376	28,952	418	1
Kalium	39,2	0,8650	0,0221	17,017	245	

Aus der Uebersicht dieser Tabelle ergibt sich folgendes: 1) Ein gleiches Maafs verschiedener starrer und tropfbarer Stoffe enthält eine sehr verschiedene Zahl von Atomen. Wenn 1 Cubikzoll Wasserstoffgas 1 . x At. Wasserstoff hält, so hält 1 Cubikz. Kalium 245 . x At. Kalium und 1 Cubikz. Diamant 6481 . x At. Kohlenstoff. Von allen starren und tropfbaren einfachen Stoffen zeigt das Kalium die kleinste, der Kohlenstoff die gröfste (fast 27 mal so grofse) Atomzahl. Diese grofse Verschiedenheit der Atomzahl ist wahrscheinlich zu erklären: a) aus der verschiedenen Gröfse der Atome. Je schwerer und also auch je gröfser die Atome, desto weniger können bei gleich grofsen Zwischenräumen in einem bestimmten Raume Platz haben. Dieses ist vielleicht eine der Ursachen, warum das mit dem gröfsten Atomgewicht begabte Uran eine so kleine Atomzahl hat; warum das Natrium, dessen Atomgewicht fast doppelt so klein ist, als das des Kaliums, eine fast doppelt so grofse Atomzahl zeigt; und auch die grofse Atomzahl des Kohlenstoffes ist zum Theil von der geringen Gröfse seiner Atome abzuleiten. — b) Aus der verschiedenen Anziehung (Cohäsion) der Atome gegeneinander. Gerade der härteste Körper, der Diamant, hält bei gleichem Volum die gröfste Zahl von Atomen; entweder ist seine grofse Cohäsion die Folge der grofsen Annäherung der Atome, oder diese grofse Annäherung ist Folge der grofsen Cohäsion, oder wohl: die grofse Anziehung seiner Theilchen untereinander und zugleich die hierdurch bewirkte grofse Annäherung derselben ist der Grund von dem grofsen Zusammenhalt und der grofsen Härte des Diamants. Auch die übrigen Stoffe folgen sich ungefähr in der Ordnung ihrer Cohäsionen, und das weiche Kalium beschliefst die Reihe. — c) Aus der verschiedenen Anziehung der Atome gegen die Wärme. Je gröfser diese, desto mehr Wärme häuft sich in den Zwischenräumen an, desto mehr werden die Atome hierdurch auseinander gehalten. Mit dieser gröfseren Anziehung zur Wärme ist auch die Neigung der Stoffe, mit ihr elastische Flüssigkeiten zu bilden verknüpft. So besitzen die fixeren, also mit der geringsten Anziehung zur Wärme begabten Stoffe, wie Kohlenstoff und die fixeren Metalle eine gröfsere Atomzahl, als Schwefel, Selen, Phosphor, Iod, Brom, Chlor und die flüchtigen Metalle. Nur das flüchtige Zink und das feuerbeständige Uran, Gold, Silber und Osmium machen eine Ausnahme. So nimmt auch, wie sich unten (bei Wärme) zeigen wird, die spec. Wärme der Körper bei gleicher Atomzahl zu im Verhältniss, als sie bei gleichem Volum weniger Atome, also gröfsere Zwischenräume enthalten. — Uebrigens beweisen sowohl die bemerkten Ausnahmen, als auch andere, dass die genannten 3 Ursachen, nämlich Atomgröfse, Cohäsion und Anziehung zur Wärme nicht die einzigen sind, welche auf die Atomzahl Einfluss äufsern.

2. Viele sich analoge Elemente zeigen ungefähr eine gleiche Atomzahl, z. B. Nickel, Mangan, Kobalt und Eisen (von welcher die des Diamants die doppelte ist); — Platin, Palladium und Rhodium; — Titan und Chrom; — Scheel und Molybdän. — Silber und Gold; — Phosphor und Antimon; — Iod, Brom und Chlor; — auch kommen bei analogen Stoffen einfache Multipla der Atomzahl vor; die des Kupfers ist ungefähr das Doppelte von der des Quecksilbers; — die des Zinks das Doppelte von der des Bleis; — die des Arseniks das $1\frac{1}{2}$fache von der des Antimons; — die des Natriums beinahe das doppelte von der des Kaliums.

3. Bei Vergleichung der Atomzahl eines und desselben Stoffes in seinem gasförmigen (Spalte G) und in seinem starren oder tropfbaren Zustande (Spalte F) ergibt sich Folgendes: Ein Raum, welcher 1 At. Chlor in Gasform hält, hält von tropfbarem Chlor 418 Atome; also erfolgt bei seinem Uebergang aus dem Gaszustande bei 0° C. und 0,76 Meter Luftdruck in den liquiden eine 418 fache Verdichtung; bei Brom beträgt die Verdichtung 422, bei Iod 437, bei Phosphor 309, bei Arsenik 440, bei Schwefel 231, bei Quecksilber 1485 und bei Kohlenstoff, wenn man

den Kohlenstoffdampf hypothetisch als ein 1 atomiges Gas betrachtet, 6481. Aus diesen abweichenden Zahlen ergibt sich das Ungegründete des Gesetzes, welches PERSOZ (*Chim. molec.* 254) gefunden zu haben glaubt, nach welchem alle einfache und zusammengesetzte Stoffe bei ihrem Uebergange aus dem elastischen in den starren oder tropfbaren Zustand, eine gleich starke Verdichtung erleiden sollen. Die Resultate der nach diesem Gesetz vorgenommenen Berechnung des spec. Gewichts stimmen nur desshalb scheinbar mit der Beobachtung, weil er den Phosphor- und Schwefel-Dampf als 1 atomige Gase betrachtete, und annahm, das spec. Gewicht des Schwefels sei durch Beobachtung nicht zu 2,00 sondern zu 1,8 gefunden worden, so wie er beim Arsenik die ganz falsche Bestimmung des spec. Gewichts durch BERGMAN von 8,3 zu Grunde legte, die durch LAVOISIER, GUIBOURT, KARSTEN und HERAPATH längst berichtigt ist.

4. Da die starren und tropfbaren einfachen Stoffe nur selten bei gleichen Maafsen eine gleiche Zahl von Atomen enthalten, so kommt bei ihnen nicht leicht eine Verbindung nach einfachen Maafsverhältnissen vor, wie diese bei den elastischen Stoffen allgemein sind. Wollte man z. B. 1 Cubikzoll Schwefel mit 1 Cubikzoll Blei zusammenbringen, so würden 1388 . x At. Schwefel auf 1218 . x At. Blei kommen, und es würden also, da sich beide Stoffe zu gleicher Atomzahl vereinigen, 170 . x At. Schwefel unverbunden bleiben. Aus der Tabelle ergibt sich überhaupt eine solche Verschiedenheit in der Atomzahl, dass auch durch Multiplication des Volums des einen Stoffes mit $1\frac{1}{3}$, $1\frac{1}{2}$, 2, $2\frac{1}{2}$, 3, 4 u. s. w. keine genaue Verhältnisse herauskommen. Berücksichtigt man aufserdem, dass dasselbe Metall, je nachdem es durch Strecken dichter gemacht ist oder nicht, eine verschiedene Atomzahl besitzen muss, dass sich ferner die verschiedenen Stoffe beim Erwärmen verschieden stark ausdehnen, und daher ein etwa bei einer gewissen Temperatur gefundenes genaues Maafsverhältniss bei jeder andern unrichtig werden würde, so wird es klar, dass die Bestrebungen von MEINECKE (*Chem. Messkunst.*) und von FRÈRE DE MONTIZON (*Ann. Chim. Phys.* 7, 7), bei starren und tropfbaren Stoffen einfache Maafsverhältnisse aufzufinden, nach denen sie sich vereinigen sollen, erfolglos bleiben mussten.

Sogenanntes Atomvolum. — Die atomistische Theorie kann nicht wohl annehmen, dass der Raum, den eine Materie einnimmt, stetig von ihr erfüllt ist. Denn man hat in Uebereinstimmung mit den Gesetzen der Schwerkraft den Atomen verschiedener Materien am füglichsten einerlei spec. Gewicht beizulegen, so dass das verschiedene Gewicht der Atome eine verschiedene Gröfse bedingt, z. B. ein Atom von doppeltem Gewicht auch ein doppeltes Volum besitzen muss. Das spec. Gewicht der Stoffe ist hiernach blofs von den verschieden grofsen Zwischenräumen zwischen den Atomen abzuleiten. Man hat sich die Atome als undurchdringlich und von unveränderlichem Volum zu denken, und die Ausdehnung eines Stoffes durch Erwärmung oder Verminderung des äufsern Druckes, so wie seine Zusammenziehung durch Erkältung oder verstärkten Druck von einer Erweiterung oder Verengerung der Zwischenräume abzuleiten. Dieser Ansicht zuwider, welche fast nothwendig aus der Annahme von Atomen folgt, denken sich LE ROYER u. DUMAS (*J. Phys.* 92, 409) und neuerdings GRAHAM und KOPP den Raum, den eine Materie einnimmt, vollständig mit Atomen ausgefüllt, ohne alle Zwischenräume. Bei dieser Annahme muss das spec. Gewicht einer Materie, multiplicirt mit dem Volum eines Atoms das Atomgewicht geben, (denn je gröfser das spec. Gewicht eines Stoffes und also auch, nach dieser Ansicht, seiner Atome, und je gröfser ihr Volum, desto gröfser muss ihr Gewicht sein). Umgekehrt muss man, da das Atomgewicht und das spec. Gewicht bekannt ist, durch Division des ersteren mit dem letzteren das *Volum des Atoms* erhalten. So gibt das Atomgewicht des Kohlenstoffs = 6, dividirt durch das spec. Gewicht des Diamants = 3,5 das Atomvolum des Kohlenstoffs = 1,714; und das Atomgewicht des Kaliums = 39,2, dividirt durch sein spec. Gewicht =

0,865, gibt sein Atomvolum = 45,32. Vergleicht man diese Zahlen mit den auf Spalte D befindlichen Atomzahlen des Kohlenstoffs und Kaliums = 0,5833 und 0,0221, so sieht man, dass das sogenannte Atomvolum gerade das umgekehrte von der Atomzahl ist, denn 1,714 . 0,5833 = 1 und 45,32 . 0,0221 = 1. Man braucht daher blofs mit der in Spalte D befindlichen Atomzahl irgend eines Stoffes die Zahl 1 zu dividiren, um das sogenannte Atomvolum zu erhalten. (Es bedarf wohl kaum der Bemerkung, dass diese Zahlen verschieden ausfallen, wenn man, statt das Atomgewicht des Wasserstoffes = 1 anzunehmen, das des Sauerstoffes = 100 setzt, und mit diesen Atomgewichten die Berechnung vornimmt, wie dieses meistens geschehen ist). Warum das Atomvolum das Umgekehrte der Atomzahl sein muss, ist leicht einzusehen: Nach der zuerst dargelegten Ansicht, die für die richtige zu halten sein möchte, entsteht das spec. Gewicht durch Multiplication des Atomgewichts mit der Atomzahl (S. 53); also, wenn S = spec. Gewicht, G = Atomgewicht, Z = Atomzahl, nach der Formel: S = G . Z. Dividirt man nun nach Le Royer u. s. w. das Atomgewicht G durch das spec. Gewicht, was nach obigem = G . Z ist, so erhält man das Atomvolum = $\frac{G}{G \cdot Z} = \frac{1}{Z}$. Also ist das Atomvolum $\frac{1}{Z}$, das Umgekehrte von der Atomzahl Z. Es ist hiernach leicht einzusehen, dass das Wort Atomvolum zu irrigen Ansichten und Folgerungen führen muss; man kann sich darunter nichts anderes vorstellen, als 1 Atom einer Materie *nebst* den diesem Atom zukommenden und es umgebenden Zwischenräumen; da diese aber nach äufseren Umständen, wie Temperatur und Druck veränderlich sind, so ist auch das Atomvolum veränderlich. Dieses erkennt auch Pol. Boullay (*Ann. Chim. Phys.* 43, 266, Ausz. *Pogg.* 19, 107, auch *N. Tr.* 23, 1,208), welcher ähnliche Berechnungen anstellte, an. Wofern man sich dieser Berechnungsweise bedienen will, ist es geeigneter, die atomistische Theorie ganz bei Seite zu lassen, und diesen Quotienten mit H. Schröder *Aequivalenten-Volum* zu nennen. Wie 16 Theile Schwefel ein Aequivalent sind von 126 Theilen Iod, so ist ein Volum Schwefel, welches (16 : 2000) = 8 Cubikmaafse einnimmt, ein Aequivalent für ein Volum Iod, welches (126 : 4,048) = 25,46 solcher Cubikmaafse füllt; denn 1 Volum Schwefel von 8 Cubikmaafs hält, da sein spec. Gewicht 2,0 beträgt (2,0 . 8) 16 Gewichtstheile und 1 Volum Iod von 25,46 Cubikmaafs, da sein spec. Gewicht 4,346 beträgt (4,946 . 25,46) 126 Gewichtstheile. (Das Weitere hierüber s. bei *Dichtigkeit der Verbindungen*).

Atomgewicht der Verbindungen.

Die oben (S. 42) dargelegten 2 Gesetze gelten auch für die Verbindungen. Wenn eine Verbindung A mit einer Verbindung B nach verschiedenen Mengen vereinbar ist, so gibt die kleinste Menge von B, welche A aufzunehmen vermag, mit $1\frac{1}{2}$, 2, 3, 4 u. s. w. multiplicirt, die übrigen Mengen von B, welche etwa mit A vereinbar sind. — So nehmen 47,2 Theile Kali im einfach kohlensauren Kali 22, im 2fach kohlensauren Kali 44 Theile Kohlensäure auf; 111,8 Bleioxyd sind mit 9, 18, 27 und 54 Salpetersäure verbindbar. — Eben so findet das zweite Gesetz seine Anwendung; aus dem Verhältniss, nach welchem sich ein zusammengesetzter Stoff mit 2 anderen verbindet, lässt sich finden, nach welchem Verhältniss sich diese beiden mit einander vereinigen. — In dem Bittererdehydrat sind 20,7 Bittererde mit 9 Wasser und im Bittersalz mit 40 Schwefelsäure verbunden; und es bilden auch gerade 9 Wasser mit 40 Schwefelsäure die proportionirte Verbindung des Vitriolöls. — Auf diese Weise

lassen sich die Atomgewichte, Mischungsgewichte oder Aequivalente der zusammengesetzten Stoffe finden, ganz unabhängig von denen der einfachen Stoffe. Man kann z. B. das Atom der Schwefelsäure = 1000 setzen, und dann das des Wassers = 225, der Bittererde = 517,5, des Bleioxyds = 2795, da sich 1000 Schwefelsäure mit den genannten Mengen dieser Stoffe verbinden; da ferner diese Mengen der genannten Salzbasen 1350 Salpetersäure zur Sättigung brauchen, so würde diese Zahl das Atomgewicht der Salpetersäure ausdrücken. Diese Zahlen würden jedoch mit den bei den einfachen Stoffen gefundenen, bei denen der Wasserstoff = 1 oder der Sauerstoff = 100 gesetzt wurde, nicht in Einklang stehen.

Durch Addition der Atomgewichte der einfachen Stoffe, welche eine Verbindung bilden, erhält man, völlig der atomistischen Ansicht entsprechend, das Atomgewicht der Verbindung, denn das Atom einer Verbindung muss so viel wiegen, wie die einzelnen Atome der einfachen Stoffe, welche das zusammengesetzte Atom bilden, zusammen. — 1 At. Wasserstoff = 1 bildet mit 1 At. Sauerstoff = 8 1 At. Wasser = 1 + 8 = 9. 1 At. Blei = 103,8 gibt mit 1 At. Sauerstoff = 8 1 At. Bleioxyd = 111,8; 1 At. Schwefel = 16 mit 3 At. Sauerstoff = 3 . 8 = 24 bildet 1 At. Schwefelsäure = 16 + 24 = 40. Daher verbinden sich 111,8 Theile Blei gerade mit 40 Theilen Schwefelsäure, weil bei diesem Verhältniss 1 At. Bleioxyd auf 1 Atom Schwefelsäure kommt. Wenn man 111,8 Theile Bleioxyd mit einem Ueberschuss von wasserhaltiger Schwefelsäure allmälig bis zum Glühen erhitzt, so verdampft der Theil der Schwefelsäure, der nicht vom Bleioxyd gebunden wird, mit dem Wasser, und es bleiben 151,8 Th. schwefelsaures Bleioxyd, auf 111,8 Bleioxyd 40 Schwefelsäure haltend. Wenn man Bleiglanz, die Verbindung von 1 At. Blei mit 1 At. Schwefel mit einer hinreichenden Menge von Salpetersäure, welche an das Blei und den Schwefel den zur Bildung von Bleioxyd und Schwefelsäure nöthigen Sauerstoff abtritt, bis zur Trockne abdampft, so bleibt dieselbe Verbindung von 111,8 Th. Bleioxyd und 40 Schwefelsäure, so dass sich weder durch Wasser etwa überschüssige Schwefelsäure, noch durch Essigsäure etwa überschüssiges Bleioxyd ausziehen lässt, weil 1 At. Blei gerade 1 At. Bleioxyd und 1 At. Schwefel gerade 1 At. Schwefelsäure beim Hinzufügen von Sauerstoff bildet, und weil sich Bleioxyd und Schwefelsäure gerade nach dem Verhältnisse von 1 At. zu 1 At. vereinigen. Hiermit hängt zusammen, dass, wenn die näheren Bestandtheile solcher Verbindungen der zweiten Ordnung, wie schwefelsaures Bleioxyd, einen gemeinschaftlichen entfernten enthalten, wie Sauerstoff, die Mengen desselben in den näheren Bestandtheilen in einem einfachen Verhältnisse zu einander stehen und z. B. die Menge des Sauerstoffs in der Schwefelsäure gerade 3 mal so groſs ist, als in dem damit verbundenen Bleioxyde. Berzelius.

Chemische Formeln.

Eine chemische Formel drückt die Zusammensetzung einer proportionirten Verbindung nach ihren Bestandtheilen und deren relativer Menge durch Zeichen und Zahlen aus. Die Zeichen sind die in der Tafel S. 50 u. 51, Spalte B, befindlichen Anfangsbuchstaben, durch welche die einfachen Stoffe bezeichnet werden. Auſserdem haben mehrere, besonders organische Verbindungen eigene Zeichen erhalten, z. B. Wasser = Aq.; Cyan = Cy; Weinsäure = $\bar{T}$; Citronsäure = $\bar{C}$; Essigsäure = $\bar{A}$; Chinin = $\overset{+}{Ch}$; Morphin = $\overset{+}{M}$

u. s. w. Die beigefügten Zahlen geben die Zahl der Atome an, nach welcher sich die Bestandtheile in der Verbindung vorfinden; steht bei dem Zeichen keine Zahl, so kommt der durch dasselbe ausgedrückte Stoff blofs zu 1 At. in der Verbindung vor. Die elektro-positivern Stoffe, wie Metalle und Salzbasen gehen in der Formel den elektronegativern, wie Sauerstoff und Säuren, voraus. Dieses ist zwar das entgegengesetzte von der Nomenclatur, doch wäre es vielleicht gut, auch bei ihr, wie in den Formeln, die electropositivern Bestandtheile vorauszustellen. Besteht eine Verbindung aus näheren und entfernteren Bestandtheilen, so wird durch Puncte, Kommata, +Zeichen und Klammern die Art der Verbindung anschaulich gemacht. Da der Sauerstoff in so vielen Verbindungen vorkommt, so wird er oft durch Puncte ausgedrückt, die über das Zeichen des Stoffes, mit dem er verbunden ist, in der Zahl gesetzt werden, in welcher Sauerstoffatome vorhanden sind. Ebenso sind senkrechte Striche zur Bezeichnung der Schwefelatome über und Puncte unter dem Zeichen des andern Stoffes zur Bezeichnung der Wasserstoffatome in Anwendung gebracht.

Das Bleioxyd ist $PbO = \dot{Pb}$; das Kali (1 At. Kalium und 1 Sauerstoff) ist $KO = \dot{K}$; das Wasser ist $HO = \dot{H}$; die Alaunerde (2 At. Alumium und 3 At. Sauerstoff) ist $Al^2O^3 = \dddot{\underline{A}l}$; die Kohlensäure ist $CO^2 = \ddot{C}$; die Kieselerde ist $SiO^2 = \ddot{Si}$; die Schwefelsäure ist $SO^5 = \dddot{S}$; die Salpetersäure ist $NO^5 = \overset{\therefore}{\ddot{N}}$; das Ammoniak ist $NH^3 = \underset{\cdots}{N}$; das schwefelsaure Bleioxyd ist $PbO + SO^3 = PbO, SO^3 = \dot{Pb}\dddot{S}$; das 2fach kohlensaure Kali (1 At. Kali, 2 Kohlensäure und 1 Wasser) ist $KO + 2CO^2 + HO = KO, 2CO^2, HO = \dot{K}\ddot{C}^2\dot{H}$; das krystallisirte schwefelsaure Ammoniak (1 At. Ammoniak, 1 Schwefelsäure und 2 Wasser) ist $NH^3 + SO^3 + 2HO = NH^3, SO^3, 2HO = \underset{\cdots}{N}\dddot{S}\dot{H}^2$; der krystallisirte Kalialaun (1 At. Kali, 1 Alaunerde, 4 Schwefelsäure und 24 Wasser) ist $(KO + SO^3) + (Al^2O^3 + 3SO^3) + (24 HO) = KO, SO^3 + Al^2O^3, 3SO^3 + 24 HO = \dot{K}\dddot{S}, \dddot{\underline{A}l}\dddot{S}^3, \dot{H}^{24}$. Das Einfach-Schwefel-Kalium ist $KS = \acute{K}$; das dreifach Schwefelmolybdän ist $MoS^3 = \overset{\prime\prime\prime}{Mo}$; die Verbindung dieser beiden Schwefelmetalle nach gleicher Atomzahl ist $KS + MoS^3 = KS, MoS^3 = \acute{K}\overset{\prime\prime\prime}{Mo}$. Eine Zahl, rechts in die Höhe eines Zeichens gesetzt, gibt blofs die Atomzahl des durch das Zeichen ausgedrückten Stoffes an, z. B. bei SO^3 hat man 3 Atome Sauerstoff und nur 1 At. Schwefel zu verstehen; ist der Sauerstoff durch Puncte ausgedrückt, so bezieht sich die rechts oben gesetzte Zahl auf die ganze Sauerstoffverbindung, z. B. bei 2fach kohlensaurem Kali $\dot{K}\ddot{C}^2\dot{H}$ sind 2 At. CO^2 gemeint, nicht blofs 2 At. C. Eine Zahl dagegen, welche vor mehreren Zeichen steht, multiplicirt sie alle bis zum +Zeichen, zum Komma oder, wenn die Zahl vor einer Klammer steht, bis zum Schlusse der Klammer. So bedeutet $6 PbO + NO^5$ oder $6 PbO, NO^5$ die Verbindung von 6 At. Bleioxyd mit 1 Salpetersäure; und $KCl + 4 HgCl + 4 HO$ oder $KCl, 4 HgCl + 4 HO$ die Verbindung von 1 At. Chlorkalium mit 4 At. Chlorquecksilber und 4 Wasser. — Manche Chemiker setzen, statt rechts oben, die Zahl rechts unten, z. B. Schwefelsäure $= SO^3$, weil bei allge-

braischen Formeln eine Zahl rechts oben eine Potenz ausdrückt; doch ist eine Verwechslung der algebraischen Formeln mit den chemischen nicht zu befürchten und die Zahl rechts oben ist bequemer zu lesen.

Stöchiometrische Berechnung.

Je mehr Atome eines Bestandtheils in einer gegebenen Verbindung vorhanden sind, und je schwerer die Atome, desto mehr muss die Menge des Bestandtheils in der Verbindung betragen. Daher wird die Menge (M) der Bestandtheile in einer gegebenen Menge (z.B. in 100 Theilen) einer Verbindung bestimmt durch Multiplication der Zahl der Atome (Z) eines jeden Bestandtheils mit dem Atomgewicht (G). Hieraus ergeben sich folgende 3 Formeln:

$$1)\ M = Z \,.\, G; \quad 2)\ G = \frac{M}{Z}; \quad 3)\ Z = \frac{M}{G}.$$

Die erste Formel findet ihre Anwendung, wenn man die Menge der in irgend einer Menge einer Verbindung enthaltenen Bestandtheile erfahren will. Man multiplicirt das Atomgewicht eines jeden Bestandtheils mit der Zahl der Atome, welche von ihm in das zusammengesetzte Atom eingehen, addirt die so erhaltenen Gröfsen und erhält so eine Summe (das Atomgewicht der Verbindung), von der man weifs, wieviel hierin jeder Bestandtheil beträgt, worauf durch den Dreisatz ihre Menge für jede andere Menge der Verbindung gefunden werden kann.

Wie viel betragen die Bestandtheile des schwefelsauren Bleioxyds (PbO, SO^3) in 100 Theilen? PbO ist 103,8 + 8 = 111,8; SO^3 ist 16 + 24 = 40; also ist $PbO + SO^3$ = 111,8 + 40 = 151,8. So weiss man, dass 151,8 Theile schwefelsaures Bleioxyd enthalten an näheren Bestandtheilen: 111,8 Bleioxyd und 40 Schwefelsäure; an entfernteren 103,8 Blei, 16 Schwefel und 32 Sauerstoff. Wenn nun 151,8 Theile schwefelsaures Bleioxyd enthalten 111,8 Bleioxyd, so enthalten 100 (151,8 : 111,8 = 100 : 73,65) 73,65; ebenso gibt (151,8 : 40 = 100 : x) 26,35 Procent Schwefelsäure; (151,8 : 103,8 = 100 : x) 68,38 Procent Blei; (151,8 : 16 = 100 : x) 10,54 Procent Schwefel und (151,8 : 32 = 100 : x) 21,08 Proc. Sauerstoff. — Wie viel beträgt in 85 Theilen Morphin ($C^{35} N H^{20} O^6$) jedes der 4 Elemente? 35 At. Kohlenstoff wiegen 35 . 6 = 210; 1 At. Stickstoff 14; 20 At. Wasserstoff 20 . 1 = 20; 6 At. Sauerstoff 6 . 8 = 48; 210 + 14 + 20 + 48 = 292; 292 : 210 = 85 : x gibt in 85 Theilen Morphin 61,13 Theile Kohlenstoff; 292 : 14 = 85 : x gibt 4,08 Stickstoff; 292 : 20 = 85 : x giebt 5,82 Wasserstoff; 292 : 48 = 85 : x gibt 13,97 Sauerstoff.

Auch dient die erste Formel, um zu finden, wieviel von einem einfachen oder zusammengesetzten Stoffe nöthig ist, um eine gewisse Menge eines andern in eine bestimmte Verbindung zu verwandeln, oder um eine gewisse Menge einer Verbindung zu zersetzen. — Wie viel Schwefel brauchen 135 Theile Kupfer, um Halbschwefelkupfer zu bilden? Im Halbschwefelkupfer, Cu^2S kommen 2 . 31,8 = 63,6 Kupfer auf 16 Schwefel; wenn also 63,6 Th. Kupfer 16 Schwefel brauchen, so sind für 135 Th. Kupfer 33,96 Th. Schwefel nöthig (63,6 : 16 = 135 : 33,96). — Wie viel Vitriolöl braucht

man zur Zersetzung von 79 Theilen salpetersaurem Kali, so dass 2fach schwefelsaures Kali entsteht, während die Salpetersäure entweicht? Im salpetersauren Kali ist 1 At. Kali (KO) = 39,2 + 8 = 47,2 mit 1 At. Salpetersäure (NO^5) = 14 + 40 = 54 verbunden; also ist das Atomgewicht des salpetersauren Kalis 47,2 + 54 = 101,2. Das Vitriolöl (SO^3HO) hält 1 Atom Schwefelsäure = 16 + 3 . 8 = 40 und 1 At. Wasser = 1 + 8 = 9; also ist das Atomgewicht des Vitriolöls = 40 + 9 = 49. Da sich 2 At. Schwefelsänre mit 1 At. Kali vereinigen sollen, so sind auf 1 At. oder 101,2 Theile salpetersaures Kali (worin 47,2 Kali) 2 At. oder 2. 49 = 98 Th. Vitriolöl (worin 80 Schwefelsäure) nöthig, und wenn also 101,2 Th. salpetersaures Kali 98 Vitriolöl brauchen, so brauchen 79 salpetersaures Kali 76,5 Th. Vitriolöl.

Mittelst der zweiten Formel findet man das Atomgewicht der Stoffe, wenn die relative Menge, nach welcher sie in einer Verbindung enthalten sind, bekannt und die Anzahl der Atome, nach welcher sie in die Verbindung eingehen, nach Wahrscheinlichkeitsgründen festgesetzt ist. — Hat man in 100 Th. seleniger Säure 71,43 Th. Selen und 28,57 Th. Sauerstoff gefunden, und nimmt man als wahrscheinlich an, sie enthalte 1 At. Selen auf 2 At. Sauerstoff, so hat man, um die von der Formel 2 vorgeschriebene Operation auszuführen, die relative Menge eines jeden Stoffes mit der Atomzahl zu dividiren:

$$\begin{array}{lrcl} & M & : Z = & G \\ Se & 71,43 & : 1 = & 71,43 \\ O & 28,57 & : 2 = & 14,285 \end{array}$$

Hiernach wäre das Atomgewicht des Selens 71,43, wenn das des Sauerstoffs = 14,285 gesetzt würde; da es aber = 8 angenommen wird, so hat man 14,285 : 71,43 = 8 : 40; setzt man das Atomgewicht des Sauerstoffs = 100, so hat man 14,285 : 71,43 = 100 : 500. Hiernach ist das Atomgewicht des Selens 40, wenn das des Sauerstoffs = 8 und es ist 500, wenn das des Sauerstoffs = 100 gesetzt wird.

Durch die dritte Formel ermittelt man, nach welcher Zahl der Atome, die Bestandtheile verbunden sind, wenn ihre relative Menge und ihr Atomgewicht bekannt ist. — Wenn 100 Th. Salpetersäure 25,926 Stickstoff und 74,074 Th. Sauerstoff halten, und das Atomgewicht des Stickstoffs auf 14, das des Sauerstoffs auf 8 gesetzt ist, nach welcher Atomzahl sind Stickstoff und Sauerstoff verbunden? Nach der Formel gibt die relative Menge, durch das Atomgewicht dividirt, die Atomzahl, also:

$$\begin{array}{lrcl} & M & : G = & Z \\ N & 25,926 & : 14 = & 1,852 \\ O & 74,074 & : 8 = & 9,260 \end{array}$$

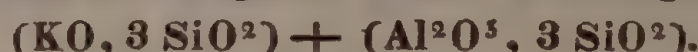
Hiernach sind je 1,852 At. Stickstoff mit je 9,260 At. Sauerstoff vereinigt. Dieses complicirte Verhältniss lässt sich hier, wie in den meisten übrigen Fällen, dadurch reduciren, dass man die Atomzahl des Stoffs der bei obiger Berechnung den kleinsten Quotienten gibt, = 1 setzt, und daher mit diesem Quotienten die gröfseren dividirt. Es verhält sich 1,852 : 9,260 = 1 : 5, oder, da sich 1,852 At. Stickstoff mit 9,260 At. Sauerstoff vereinigen, so vereinigt sich 1 At. Stickstoff mit 5 At. Sauerstoff.

Der Feldspath hält in 100 Th. 16,65 Kali, 18,14 Alaunerde und 65,21 Kieselerde; wieviel Atome dieser 3 Stoffe hält er? Hier sind zuerst die Atomgewichte dieser 3 näheren Bestandtheile zu berechnen:

K 39,2	2 Al 27,4	Si 14,8
O 8	3 O 24	2 O 16
Kali 47,2	Alaunerde 51,4	Kieselerde 30,8

	M	:	G	=	Z
Kali	16,65	:	47,2	=	0,3528
Alaunerde	18,14	:	51,4	=	0,3528
Kieselerde	65,21	:	30,8	=	2,1172

0,3528 : 0,3528 : 2,1172 = 1 : 1 : 6, also 1 At. Kali, 1 Alaunerde und 6 Kieselerde, wohl auf folgende Weise vereinigt:



$$(KO, 3\,SiO^2) + (Al^2O^3, 3\,SiO^2).$$

In manche Verbindungen, besonders in viele organische, gehen alle Stoffe mit mehr als 1 At. ein, und man erhält dann durch Division der gröſseren Quotienten mit dem kleinsten falsche Brüche, welche erst dann verschwinden, wenn man die Atomzahl des Stoffes, der den kleinsten Quotienten gibt, auf 2, 3, 4 u. s. w. setzt. Die trockene Benzoesäure hält z. B. in 100 Th. 74,34 Kohlenstoff, 4,42 Wasserstoff und 21,24 Sauerstoff:

	M	:	G	=	Z
C	74,336	:	6	=	12,390
H	4,425	:	6	=	4,425
O	21,239	:	8	=	2,655

2,655 : 4,425 : 12,390 = 1 : 1,66 . . : 4,66 . ., und, mit 3 multiplicirt, = 3 : 5 : 14; also hält die trockene Benzoesäure 3 At. Sauerstoff, 5 Wasserstoff und 14 Kohlenstoff.

Um bei diesen stöchiometrischen Arbeiten der Mühe der Berechnung durch den Dreisatz zu überheben, hat Wollaston (*Ann. Phil.* 4, 176; vgl. auch *Schw.* 14, 126) die schon früher bekannten *logarithmischen Rechnenstäbe* zu diesem Behufe eingerichtet, und als *chemische Aequivalentenscalen* eingeführt. — Auf einem, in der Mitte eines schmalen Brettes der Länge nach auf und ab beweglichen Schieber finden sich die Zahlen 10 bis 500 in Entfernungen, die ihren Logarithmen entsprechen, so dass z. B. der Raum zwischen 10 und 11 so groſs ist, wie der zwischen 100 und 110. Rechts und links vom Schieber sind auf das Brett die Namen der einfachen Stoffe und ihrer wichtigeren Verbindungen an den ihrem Atomgewicht entsprechenden Stellen aufgezeichnet. Wenn sich der Schieber ganz im Brette befindet, d. h. weder oben, noch unten hervorragt, so steht bei 10 auf dem Schieber 1 At. Sauerstoff auf dem Brett; bei 11,25 auf dem Schieber 1 At. Wasser auf dem Brett; ebenso bei 12,5 stehen 10 At. Wasserstoff; bei 20 stehen 2 At. Sauerstoff und 1 At. Schwefel; bei 30 stehen 3 At. Sauerstoff; bei 40 stehen 4 At. Sauerstoff; bei 50 stehen 5 At. Sauerstoff und 1 Schwefelsäure; bei 130 steht Blei, bei 140 steht Bleioxyd, bei 190 steht schwefelsaures Bleioxyd u. s. w. So lässt sich bei dieser Stellung des Schiebers sehen, dass 190 Th. schwefelsaures Bleioxyd 140 Bleioxyd und 50 Schwefelsäure, oder dass sie 130 Blei, 20 Schwefel und 40 Sauerstoff enthalten, denn es ist vorausgesetzt, dass man die Atomzahl der Bestandtheile kennt. Will man nun wissen, wieviel die Bestandtheile in 100 Th. schwefelsaurem Bleioxyd betragen, so stellt man den Schieber so, dass sich die Zahl 100 genau beim schwefelsauren Bleioxyd befindet, wo sich dann bei den Bestandtheilen die entsprechenden Zahlen finden. Auf diese und andere Weisen gewährt die Aequivalentenscale (die man auch in Gestalt einer Scheibe, mit einem beweglichen Kreise, der den Schieber vertritt, eingerichtet hat) mannigfache Anwendung. Da jedoch die Zahlenbrüche an den Abtheilungen des Schiebers nicht so genau taxirt werden können, wie man sie durch die

Berechnung erhält, da ferner die Zahl der einfachen Stoffe und ihrer Verbindungen so grofs ist, dass ihre Namen nicht alle auf dem Brette Platz finden, und daher die Aufsuchung derselben oft mehr Zeit kostet, als die Berechnung, so hat sich der Gebrauch der Aequivalentenscala nicht sehr verbreitet.

D. Qualitätsänderung der Stoffe bei ihren chemischen Verbindungen.

Da bei der chemischen Verbindung aus heterogenen Stoffen eine homogene Masse entsteht, so ist hiermit nothwendig eine Abänderung der Eigenschaften der Bestandtheile verknüpft. Diese Abänderung ist bei den loseren Verbindungen sehr unbedeutend, und beträgt oft nur gerade so viel, als nöthig ist, um die Verschiedenartigkeit der Bestandtheile verschwinden zu machen. So verliert das Kochsalz bei seiner Auflösung in Wasser seinen festen Zustand und ertheilt dem Wasser seinen salzigen Geschmack und ungefähr ein mittleres spec. Gewicht. Dagegen weichen die Eigenschaften einer innigen Verbindung fast in jeder Beziehung von denen der Bestandtheile ab. Der geschmacklose Sauerstoff liefert mit dem fast geschmacklosen Schwefel die höchst sauere und ätzende Schwefelsäure; der feste Kohlenstoff mit dem festen Schwefel den flüssigen Schwefelkohlenstoff; das graue Quecksilber mit dem gelben Schwefel den rothen Zinnober u. s. w. Wiewohl alle Stoffe, die zu einer Verbindung zusammentreten, auf die Eigenschaften derselben einen Einfluss ausüben, so ist dieses doch in verschiedenem Grade der Fall; der eine Bestandtheil trägt mehr dazu bei, der Verbindung ihren bestimmten physikalischen und chemischen Charackter zu ertheilen, als der andere, der eine ist *formender* als der andere, welcher mehr als *Grundlage* dient. — So sind die Metalle mehr als Grundlagen, die nicht metallischen Stoffe, und vor allen Dingen Sauerstoff, Wasserstoff, Fluor, Brom, Iod, Selen und Schwefel mehr als formende Principien zu betrachten. Erstere bringen, wenn sie ein bedeutendes spec. Gewicht besitzen, vorzüglich dieses in die Verbindungen; letztere dagegen heben gewöhnlich den Metallglanz, die Undurchsichtigkeit, die leichte Leitungsfähigkeit für Elektricität und Wärme, wodurch die Metalle ausgezeichnet sind, auf, und ertheilen ihnen einen bestimmten chemischen Charakter, z. B. den der Säuren und den der Salzbasen. Die Verbindungen des Sauerstoffs mit Metallen haben mehr Aehnlichkeit untereinander, desgl. die Chlormetalle, die Schwefelmetalle u. s. w. als die Verbindungen eines und desselben Metalls mit Sauerstoff, Chlor, Schwefel u. s. w.

a. Dichtigkeit.

In den meisten Fällen nimmt die Verbindung einen kleineren Raum ein, als die Bestandtheile zusammen vor ihrer Verbindung; es tritt meistens Verdichtung ein; seltner erfolgt umgekehrt Ausdehnung, oder auch keines von beiden.

α. Verhältniss der Dichtigkeit elastisch-flüssiger Verbindungen zu der Dichtigkeit ihrer elastisch-flüssigen Bestandtheile.

Die meisten Verbindungen erfolgen unter Verdichtung und zwar immer nach einfachen Maafsverhältnissen; mehrere

ohne Volumänderung, so dass die Verbindung denselben Raum einnimmt, wie die Bestandtheile vor der Verbindung, und dass sie genau das mittlere spec. Gewicht der Bestandtheile besitzt; nur eine Verbindung gasförmiger Stoffe ist bekannt, bei welcher Ausdehnung erfolgt.

Folgende Tabelle macht diese Verhältnisse anschaulich. Die erste Abtheilung begreift die Fälle, in welchen keine Volumänderung eintritt; die zweite die mit Verdichtung, die dritte den mit Ausdehnung verbundenen. Von organischen Verbindungen, deren Volumverhältnisse an einem andern Orte ausführlich betrachtet werden sollen, sind nur wenige aufgenommen.

Spalte A. Namen der Verbindungen.
B. Ihre chemische Formel.
C. Die Zahl der Maafse, wonach sich die Stoffe vereinigen.
D. Die Summe dieser Maafse, oder das Volum der Bestandtheile vor der Verbindung.
E. Die Zahl der Maafse, welche die Stoffe nach ihrer Verbindung einnehmen.
F. Das Atomgewicht der Verbindung.
G. Das spec. Gewicht der Verbindung, das der Luft = 1 gesetzt.
H. Der Quotient, durch Division des spec. Gewichts mit dem Atomgewicht erhalten, oder die Atomzahl.
I. Die reducirte Atomzahl, in 1 Maafs Wasserstoffgas 1 . x Atom Wasserstoff angenommen.

Die Spalten F, G, H, I kommen mit den Spalten B, C, D, E der Tabelle S. 54 überein, und gestatten daher Vergleichungen.

Da das spec. Gewicht mehrerer in den hier aufgezählten Verbindungen vorkommender einfacher Stoffe nicht bekannt ist, so wurde bei diesen das spec. Gewicht und daraus das Volumverhältniss hypothetisch berechnet. Hierbei wurde aus Gründen der Analogie der Dampf des Selens und Tellurs als 6atomig, der des Antimons als 2atomig, und das Fluorgas, so wie der Dampf des Kohlenstoffs, Borons, Siliciums, Titans, Zinns und Wismuths als 1 atomig angenommen. Da z. B. das Atomgewicht des Zinns 59 mal so grofs ist, als das des Wasserstoffes, und das spec. Gewicht des Wasserstoffgases 0,0693 beträgt, so ist das hypothetische spec. Gewicht des Zinndampfes 59 . 0,0693; beim Antimon, dessen Atomgewicht 129 beträgt, und dessen Dampf als 2atomig angenommen wurde, hat man 0,0693 mit 2 . 129 zu multipliciren, um das hypothetische spec. Gewicht des Antimondampfes zu erhalten; beim Selen mit 6 . 40 u. s. w. Durch Fragezeichen auf der Tabelle ist angedeutet, welcher Theil der Berechnung hypothetisch ist; meistens ist es die Maafszahl; bei der Salpetersaure ist es das spec. Gewicht ihres Dampfes.

A	B	C	D	E	F	G	H	I
	Formel	Maafse			At. Gew.	Spec. Gew.	At. Zahl	Reduc.
Hydriod	JH	1J,1H	2	2	127	4,3677	0,0344	½
Hydrobrom	BrH	1Br,1H	2	2	79,4	2,7512	0,0347	½
Hydrochlor.	ClH	1Cl,1H	2	2	36,4	1,2618	0,0347	½
Hydrocyan	CyH	1Cy,1H	2	2	27	0,9359	0,0346	½
Bromcyan	CyBr	1Cy,1Br	2	2	104,4	3,6070	0,0345	½
Flücht. Chlorcyan	CyCl	1Cy,1Cl	2	2	61,4	2,1285	0,0346	½
Stickoxyd	NO^2	1N,1O	2	2	30	1,0399	0,0346	½
Hydriodphosph. Wass.	PH^5,JH	1PH^5,1JH	2	2	161,4	2,7690	0,0172	¼

A	B	C	D	E	F	G	H	I
	Formel	Maafse			At. Gew.	Spec. Gew.	At. Zahl	Reduc.
Hydrobromphosph. W.	PH^3,BrH	1PH^3,1BrH	2	2	113,8	1,9060	0,0168	¼
Hydrochlor-Ammon.	NH^3,ClH	1NH^3,1ClH	2	2	53,4	0,8900	0,0167	¼
Hydrocyan-Ammon.	NH^3,CyH	1NH^3,1CyH	2	2	44	0,7700	0,0175	¼
2fach Hydrothionamm.	NH^3,2SH	1NH^3,1SH	2	2	51	0,8840	0,0173	¼
1fach kohlens. Ammon.	NH^3,CO^2	2NH^3,1CO^2	3	3	39	0,9000	0,0231	⅓
Schweflige Säure	SO^2	1S,6O	7	6	32	2,2186	0,0693	1
Selenige Säure	SeO^2	1 ? Se,6O	7	6	56	4,0000	0,0714	1
Hydrothion	SH	1S,6H	7	6	17	1,1786	0,0693	1
Hydroselen	SeH	1 ? Se,6H	7	6	41	2,7950	0,0681	1
Hydrotellur	TeH	1 ? Te,6H	7	6	65	4,4900	0,0691	1
Schwefel-Kohlenstoff	CS^2	3 ? C,1S	4	3	38	2,6345	0,0693	1
Phosphorwasserstoff	PH^3	1P,6H	7	4	34,4	1,1910	0,0346	½
Arsenikwasserstoff	AsH^3	1As,6H	7	4	78,2	2,6950	0,0345	½
3fach Chlorphosphor	PCl^3	1P,6Cl	7	4	137,6	4,8765	0,0355	½
Iodarsenik	AsJ^3	1As,6J	7	4	453,2	16,1000	0,0355	½
Chlorarsenik	$AsCl^3$	1As,6Cl	7	4	181,4	6,3006	0,0347	½
3fach Chlorantimon	$SbCl^3$	1 ? Sb,6Cl	7	4	235,2	7,8000	0,0331	½
Wasser	HO	2H,1O	3	2	9	0,6239	0,0693	1
Kohlenoxyd	CO	2 ? C,1O	3	2	14	0,9709	0,0693	1
Stickoxydul	NO	2N,1O	3	2	22	1,5252	0,0693	1
Untersalpetersäure	NO^4	1N,2O	3	2	46	1,7200	0,0373	½
Chloroxyd	ClO^4	1Cl,2O	3	2	67,4	2,3365	0,0347	½
Halb Brom-Queksilber	Hg^2Br	2Hg,1Br	3	2	281,2	10,1400	0,0360	½
Halb Chlor-Quecksilb.	Hg^2Cl	2Hg,1Cl	3	2	238,2	8,3500	0,0350	½
Schwefelsäure	SO^3	1S,9O	10	6	40	3,0000	0,0750	1
5fach Chlorphosphor	PCl^5	1P,10Cl	11	6	208,4	4,8500	0,0233	⅓
Ammoniak	NH^3	1N,3H	4	2	17	0,5893	0,0346	½
Chlor-Boron	BCl^3	1 ? B,3Cl	4	2	116,7	3,9420	0,0338	½
Fluor-Boron	BF^3	1 ? B,3 ? F	4	2	66,6	2,3124	0,0347	½
Kohlensäure	CO^2	1 ? C,1O	2	1	22	1,5252	0,0693	1
Phosgen	CO,Cl	1CO,1Cl	2	1	49,4	3,4249	0,0693	1
Chlor-Schwefelsäure	SO^2,Cl	1SO^2,1Cl	2	1	67,4	4,6650	0,0693	1
1fach Iod-Quecksilber	HgJ	1Hg,1J	2	1	227,4	15,9000	0,0699	1
1fach Brom-Quecksilb.	HgBr	1Hg,1Br	2	1	179,8	12,1600	0,0676	1
1fach Chlor-Quecksilb.	HgCl	1Hg,1Cl	2	1	136,8	9,8000	0,0716	1
Chlorwismuth	Bi^2Cl^3	2 ? Bi,3Cl	5	2	313	11,3500	0,0356	½
Cyan	NC^2	1N,2 ? C	3	1	26	1,8026	0,0693	1
Chlor-Silicium	$SiCl^2$	1 ? Si,2Cl	3	1	85,6	5,9390	0,0693	1
Fluor-Silicium	SiF^2	1 ? Si,2 ? F	3	1	52,2	3,6050	0,0690	1
Chlor-Titan	$TiCl^2$	1 ? Ti,2Cl	3	1	95,3	6,8360	0,0716	1
2fach Chlorzinn	$SnCl^2$	1 ? Sn,2Cl	3	1	129,8	9,1997	0,0708	1
Sumpfgas	C^2H^4	2 ? C,4H	6	2	16	0,5546	0,0347	½
Festes Chlorcyan	Cy^3Cl^3	3Cy,3Cl	6	2	184,2	6,3900	0,0347	½
Salpetersäure	NO^5	2N,5O	7	2	54	?3,7422	0,0693	1
Arsenige Säure	AsO^3	1As,3O	4	1	99,2	13,8500	0,1396	2
Halb Chlor-Schwefel	S^2Cl	1S,3Cl	4	1	67,2	4,7000	0,0696	1
Oelbildendes Gas	C^4H^4	4 ? C,4H	8	2	28	0,9706	0,0347	½
Eisessig	$C^4H^4O^4$				60	2,7400	0,0457	⅔
Schwefel-Quecksilber	HgS	6Hg,1S	7	9	117,4	5,5100	0,0469	⅔

Aus dieser Tabelle ergibt sich Folgendes:

1. Die Verbindungen sind im elastisch flüssigen Zustande ausgedehnter, enthalten bei gleichem Volum eine geringere Zahl von Atomen, als die einfachen Stoffe. Während die Gase der letzteren 6, 2 u. 1 atomige sind, so kommt bei den zusammengesetzten Gasen kein 6 atomiges vor, sondern sie sind:

a) 2 *atomige;* blofs die arsenige Säure.

b) 1 *atomige;* das Wasser, das Stickoxydul, die meisten Sauerstoffsäuren, die schwächeren Wasserstoffsäuren, wie Hydrothion, mehrere Einfach- und Zweifach-Iod-, Brom- und Chlor-Metalle.

c) $\frac{2}{3}$ *atomige;* der Zinnober und der Eisessig.

d) $\frac{1}{2}$ *atomige;* das Chloroxyd, die Untersalpetersäure, die stärkeren Wasserstoffsäuren, wie Hydrochlor, das Ammoniak, die Verbindungen von 3 At. Wasserstoff, Iod, Brom oder Chlor mit 1 At. Phosphor, Boron oder Metall und die von 1 At. Brom oder Chlor mit 2 At. Quecksilber.

e. $\frac{1}{3}$ *atomige;* das trocken einfach kohlensaure Ammoniak, der 5 fach Chlorphosphor.

f. $\frac{1}{4}$ *atomige.* Verbindungen von Wasserstoffsäuren mit Ammoniak und mit Phosphorwasserstoff.

Es bedarf wohl kaum der Bemerkung, dass unter einem zweidrittel-, halb-, drittel- oder viertel-atomigen Gase kein solches zu verstehen ist, welches zwei-drittel, halbe, drittel oder viertel Atome hält, sondern ein solches, von welchem 1 Maafs nur $\frac{2}{3}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{3}$ oder $\frac{1}{4}$ so viel Atome hält, wie ein gleiches Maafs Wasserstoffgas. — Es scheint, dass die gröfsere Menge von Atomen, die in einem zusammengesetzten Atom vereinigt ist, eine gröfsere Menge von Wärme bindet, welche das zusammengesetzte Atom mit einer gröfseren Hülle umgibt.

2. Das Volum der Bestandtheile steht zu dem der Verbindung in folgenden Verhältnissen:

1 Maafs A bildet mit 1 Maafs B 2 Maafs AB, also:

$1 + 1 : 2 = 2 : 2$

Hierher gehören die 12 ersten Beispiele der Tabelle.

$1 + 1 : 1 = 2 : 1.$	Kohlensäure, Phosgen, Einfach Iod-, Brom-, und Chlor-Quecksilber.
$1 + 2 : 3 = 3 : 3.$	Einfach kohlensaures Ammoniak.
$1 + 2 : 2 = 3 : 2.$	Wasser und die 6 folgenden Fälle.
$1 + 2 : 1 = 3 : 1.$	Cyan und die 4 folgenden Fälle, wofern die hypothetisch angenommenen Maafsverhältnisse die wahren sind.
$1 + 3 : 3 = 4 : 3.$	Schwefelkohlenstoff, in derselben Voraussetzung.
$1 + 3 : 2 = 4 : 2.$	Ammoniak, nebst den 2 folgenden hypothetischen Fällen.
$1 + 3 : 1 = 4 : 1.$	Halbchlorschwefel, arsenige Säure.
$1 + 6 : 9 = 7 : 9.$	Zinnober.
$1 + 6 : 6 = 7 : 6.$	Schweflige Säure und die 4 folgenden Fälle.
$1 + 6 : 4 = 7 : 4.$	Phosphor-Wasserstoff und die 5 folgenden Fälle.
$1 + 9 : 6 = 10 : 6.$	Schwefelsäure.
$1 + 10 : 6 = 11 : 6.$	Fünffach-Chlorphosphor.
$2 + 3 : 2 = 5 : 2.$	Chlorwismuth?
$2 + 5 : 2 = 7 : 2.$	Salpetersäure?
$3 + 3 : 2 = 6 : 2.$	Festes Chlorcyan.

β. *Verhältniss der Dichtgikeit der starren oder tropfbar flüssigen Verbindungen zu der Dichtigkeit ihrer starren oder tropfbar flüssigen Bestandtheile.*

Es ist kein Fall bekannt, in welchem die Verbindung fester oder tropfbarer Stoffe ohne Volumänderung vor sich

geht. Meistens tritt Verdichtung ein; sehr selten Ausdehnung, und zwar eine sehr schwache bei der Verbindung des Iods mit Kalium, Blei, Quecksilber oder Silber, des Schwefels mit Arsenik (zu rothem Schwefelarsenik), Kupfer (zu Halb-Schwefelkupfer), oder Kadmium, Karsten, Boullay, und des Bleis mit Zinn, Gold oder Platin, Kupffer, und eine starke bei der Verbindung des Kohlenstoffs (von 3,5 spec. Gewicht) mit Schwefel (von 2,0 spec. Gew.) zu Schwefelkohlenstoff (von 1,272 spec. Gewicht). Aber bei dieser Verdichtung oder Ausdehnung zeigt sich, wie sich dieses auch aus den S. 55. angeführten Gründen erwarten lässt, kein so einfaches Verhältniss, wie es bei den Verbindungen in Gasgestalt allgemein statt findet. Dass jedoch ein gewisses, annäherndes Verhältniss zwischen der Dichtigkeit der Bestandtheile und der der Verbindungen im nicht elastischen Zustande obwaltet, geht aus den Arbeiten von Le Royer u. Dumas, Herapath (*Phil. Mag.* 1824 Nov. 321; Ausz. *N. Tr.* 11, 164), Pol. Boullay (*Ann. Chim. Phys.* 43, 266, auch *Pogg.* 19, 107, auch *N. Tr.* 23, 1,208), Karsten, Ammermüller, H. Kopp und vorzüglich H. Schröder hervor.

Zur Veranschaulichung dieser Verhältnisse dient die folgende Tabelle, welche ich jedoch nicht der *Volumtheorie* von Kopp und Schröder, sondern der Lehre von der Atomzahl gemäfs, entworfen habe.

Spalte A. Namen der Verbindung. — B. Formel.

C. Atomgewicht. — D. Spec. Gewicht im starren oder tropfbaren Zustande, das des Wassers = 1 gesetzt.

E. Nennt den Beobachter des spec. Gewichts, und zwar bedeutet: Bg: Bergman; Bk: Brooke; Bl: Boullay; Bt: Breithaupt; Bu: Bucholz; By: Bussy: Bz: Berzelius; Dm: Dumas; Dt: Dalton; Dv: Davy; Ek: Eckeberg; Fd: Faraday; Gb: Guibourt; GL: Gay Lussac; Gk: Glocker; Hd: Haidinger; Hf: Hoffmann; Hr: Herapath; Ke: Kersten; Kf: Kupffer; Kn: Karsten; Kp: Kopp; Kw: Kirwan; Ld: Leonhard; Ms: Mohs; Mt: Mitscherlich; Ne: Neumann; Ni: Niemann; Ph: Phillips; RD: Le Royer u. Dumas; Rm: Rammelsberg; Rt: Regnault; St: Stromeyer; Ta: Taylor; Te: Thenard; Ti: Thilorier; To: Thomson; Un: Unverdorben; Ur: Ure; W: Wöhler.

F. Der Quotient, erhalten durch Division des spec. Gewichts mit dem Atomgewicht; diese Spalte kömmt daher überein mit der Spalte D der Tabelle S. 56.

G. Die Zahl der Spalte F mit 770 multiplicirt, dann mit 693 dividirt, nach den S. 56 entwickelten Gründen. Hiernach geben die Zahlen der Spalte G an, wieviel Atome der Verbindung in einem Raum enthalten sind, der 1 At. Wasserstoff in Gasgestalt fasst. Somit sind die Zahlen der Spalte G vergleichbar mit den Zahlen der Spalte E der Tabelle S. 54, mit denen der Spalte F der Tabelle S. 56 und mit denen der Spalte I der Tabelle S. 66.

Die Bedeutung der Spalte H und I findet S. 77 ihre Erklärung.

A	B	C At. Gew.	D Spec.Gew.	E	F Atomzahl.	G	H
Kupferoxydul	Cu^2O	71,6	5,300	Bl	0,0740	822	2,2
			5,751	Kn	0,0803	892	
			6,093	Hr	0,0851	945	
Quecksilberoxydul	Hg^2O	210,8	8,950	Kn	0,0425	472	6,1
			10,690	Hr	0,0507	563	
Wasser	HO	9	1,000		0,1111	1234	1,1
Kali	KO	47,2	2,656	Kn	0,0563	625	1,$\frac{1}{3}$
Natron	NaO	31,2	2,805	Kn	0,0899	999	1,$\frac{1}{3}$
Baryt	BaO	76,6	4,732	Kn	0,0618	687	
Strontian	SrO	52	3,932	Kn	0,0756	840	
Kalk	CaO	28,5	3,161	Kn	0,1109	1232	
			3,179	Bl	0,1115	1239	
Bittererde	MgO	20,7	3,200	Kn	0,1546	1718	
Yttererde	YO	40,2	4,842	Ek	0,1177	1308	
Süſserde	GO	25,7	2,967	Ek	0,1155	1283	
Thorerde	ThO	67,6	9,402	Bz	0,1406	1562	
Uranoxydul	UO	225	7,193	Kn	0,0319	354	3,1
Manganoxydul	MnO	35,6	4,726	Hr	0,1327	1474	$\frac{3}{2}$,1
Zinkoxyd	ZnO	40,2	5,600	Bl	0,1393	1548	1,1
			5,734	Kn	0,1426	1584	
Kadmiumoxyd	CdO	63,8	6,950	Kn	0,1089	1210	1,1
Zinnoxydul	SnO	67	6,639	Hr	0,0991	1101	1,1
Bleioxyd	PbO	111,8	9,209	Kn	0,0823	944	1,1
			9,277	Hr	0,0829	921	
			9,600	Bl	0,0849	943	
Kupferoxyd	CuO	39,8	6,401	Hr	0,1608	1787	1,1
			6,430	Kn	0,1616	1795	
Quecksilberoxyd	HgO	109,4	11,000	Bl	0,1005	1117	$\frac{5}{6}$,1
			11,191	Kn	0,1023	1137	
			11,290	RD	0,1032	1147	
Silberoxyd	AgO	116,1	7,143	Hr	0,0615	683	2,1
			7,250	Bl	0,0624	693	
			8,256	Kn	0,0711	790	
Manganoxydoxydul	Mn^3O^4	114,8	4,722	Hd	0,0411	457	4,4
Mennige	Pb^3O^4	343,4	8,620	Kn	0,0251	279	1,4
			9,082	Hr	0,0264	293	
Magneteisen	Fe^3O^4	113,6	5,094	Ms	0,0448	498	3,4
— künstl.			5,400	Bl	0,0475	528	
Alaunerde, Korund	Al^2O^3	51,4	3,909	Ms	0,0780	867	
— , Rubin			3,531	Br	0,0687	763	
Chromoxyd	Cr^2O^3	80,2	5,210	Wl	0,0650	722	2,2
Wismuthoxyd	Bi^2O^3	236,8	8,173	Kn	0,0345	383	2,2
			8,449	RD	0,0357	396	
			8,968	Bl	0,0379	421	
Eisenoxyd, Eisenglanz	Fe^2O^3	78,4	5,251	Ms	0,0669	743	3,2
Kobaltoxyd	Co^2O^3	83,2	5,600	Bl	0,0673	748	3,2
Nickelhyperoxyd	Ni^2O^3	83,2	4,846	Hr	0,0583	648	
Wasserstoffhyperoxyd	HO^2	17	1,452	Te	0,0854	949	2,1
Kohlensäure	CO^2	22	0,830	Ti	0,0377	419	6,6
Schweflige Säure	SO^2	32	1,420	Fd	0,0444	493	$\frac{7}{3}$,2
			1,450	By	0,0453	503	
Kieselerde	SiO^2	30,8	2,652	RD	0,0861	957	
Titanoxyd, Anatas	TiO^2	40,5	3,826	Ms	0,0945	1050	2,1
— Rutil			4,249	Ms	0,1049	1165	
— künstl.			3,931	Kn	0,0971	1079	

A	B	C	D	E	F	G	H	I
		At. Gew.	Spec. Gew.		Atomzahl.			
cheelsuboxydul	WO^2	111	12,111	Kn	0,1091	1242	$\frac{3}{2}$,2	1178
[olybdänoxyd	MoO^2	64	5,606	Bz	0,0876	973	2,1	1022
[anganhyperoxyd	MnO^2	43,6	4,940	Hd	0,1133	1259	2,1	1271
innoxyd, Zinnstein	SnO^2	75	6,960	Ms	0,0928	1031	1,1	1034
— , künstl.			6,900	Bl	0,0920	1022		
— , künstl.			6,639	Hr	0,0885	983		
leihyperoyd	PbO^2	119,8	8,903	Hr	0,0743	825	$\frac{3}{2}$,1	848
			8,933	Kn	0,0745	828		
			9,190	Bl	0,0767	852		
oraxsäure	BO^3	43,8	1,830	RD	0,0526	584		
chwefelsäure	SO^3	40	1,970	By	0,0492	547	$\frac{5}{3}$,2	544
antalsäure	TaO^3	209	6,500	Ek	0,0311	345		
cheelsäure	WO^3	119	5,274	Hr	0,0443	492	2,2	685
			6,120	Bz	0,0514	571		
			7,140	Kn	0,0600	667		
[olybdänsäure	MoO^3	72	3,460	Bg	0,0486	540	$\frac{5}{2}$,$\frac{5}{2}$	540
rsenige Säure, glasig	AsO^3	99,2	3,698	RD	0,0372	413	5,1	429
			3,703	Kn	0,0373	414		
			3,739	Gb	0,0377	419		
			3,798	Ta	0,0383	425		
— , undurchsichtig			3,695	Gb	0,0363	403	6,1	403
ntimonoxyd, natürl.	SbO^3	153	5,560	Ms	0,0363	403	3,1	408
— künstl.			5,778	Bl	0,0378	420		
hloroxyd	ClO^4	67,4	1,500	Ni	0,0222	247	7,1	246
nsersalpetersäure	NO^4	46	1,451	GL	0,0315	350		
ntimonige Säure	SbO^4	161	6,525	By	0,0405	450	2,1	450
			6,695	Kn	0,0416	462		
rseniksäure	AsO^5	115,2	3,734	Kn	0,0324	360	2,2	364
ntimonsäure	SbO^5	169	6,525	Bl	0,0386	429	$\frac{5}{2}$,1	429
pinell	MgO, Al^2O^3	72,1	3,550	Bt	0,0492	547	1,1	528
menit	FeO, TiO^2	75,7	4,760	Kf	0,0629	699		
ohlensaures Kali	KO, CO^2	69,2	2,264	Kn	0,0327	363	$\frac{1}{2}$,1	357
— Natron	NaO, CO^2	53,2	2,466	Kn	0,0463	514	$\frac{1}{2}$,1	512
— Silberoxyd	AgO, CO^2	138,1	6,070	Kn	0,0440	489		
— Kalk, Kalkspath	CaO, CO^2	50,5	2,721	Ms	0,0539	599	$\frac{1}{2}$,$\frac{3}{5}$	595
			2,750	Ne	0,0544	604		
— Bittererde, Talksp.	MgO, CO^2	42,7	3,056	Ms	0,0715	794	$\frac{1}{3}$,$\frac{1}{2}$	793
itterspath	$CaO, MgO, 2CO^2$	93,2	2,884	Ms	0,0309	343		
[anganspath	MnO, CO^2	57,6	3,550	Ms	0,0616	684		
			3,592	Ms	0,0624	693		
inkspath	ZnO, CO^2	62,2	4,376	Kn	0,0703	781	$\frac{1}{4}$,1	804
			4,442	Ms	0,0714	793		
ohlens. Kadmiumoxyd	CdO, CO^2	85,8	4,494	Kn	0,0523	581		
isenspath	FeO, CO^2	57,2	3,872	Ne	0,0676	751		
esitinspath	$MgO, FeO, 2CO^2$	99,9	3,356	Ms	0,0335	372		
rragonit	CaO, CO^2	50,5	2,931	Ms	0,0580	644		
Vitherit	BaO, CO^2	98,6	4,302	Kn	0,0436	484	$\frac{2}{3}$,$\frac{1}{3}$	490
trontianit	SrO, CO^2	74	3,624	Kn	0,0489	543	$\frac{1}{2}$,$\frac{1}{2}$	559
leispath	PbO, CO^2	133,8	6,428	Kn	0,0480	533		
ınkerit	FeO, CO^2	57,2	3,818	Ms	0,0666	740		
oracit	$3MgO, 4BO^3$	201,3	2,955	Rm	0,0147	163		
chwefelsaures Kali	KO, SO^3	87,2	2,623	Kn	0,0301	334	1,$\frac{2}{3}$	345
			2,662	Kp	0,0305	339		
— Natron	NaO, SO^3	71,2	2,631	Kn	0,0369	410	1,$\frac{2}{3}$	401
			2,462	Kp	0,0346	384		

A	B	C At. Gew.	D Spec.Gew.	E	F Atomzahl.	G	H	I
Schwefelsaures Silberoxyd	AgO, SO^3	156,1	5,341	Kn	0,0342	380	$1,\frac{2}{3}$	3
— Zinkoxyd	ZnO, SO^3	80,2	3,400	Kn	0,0424	471	$1,\frac{1}{2}$	4
— Kupferoxyd	CuO, SO^3	79,8	3,572	Kn	0,0448	498	$1,\frac{1}{3}$	4
— Bittererde	MgO, SO^3	60,7	2,607	Kn	0,0429	477	$1,\frac{1}{2}$	4
— Kalk	CaO,SO^3	68,5	2,927	Kn	0,0427	474	$1,\frac{1}{3}$	4
			2,960	RD	0,0432	480		
Schwefels. Stront. künstl.	SrO,SO^3	92	3,588	Kn	0,0390	433	$1,\frac{1}{3}$	4
— Cölestin			3,958	Ne	0,0430	478		
Schwerspath	BaO,SO^3	116,6	4,200	Kn	0,0360	400	$1,\frac{1}{3}$	4
			4,446	Ms	0,0381	423		
Schwefelsaures Bleioxyd	PbO,SO^3	151,8	6,169	Kn	0,0406	451	$1,\frac{1}{3}$	4
			6,298	Ne	0,0414	460		
Chroms. Kali	KO,CrO^3	99,3	2,640	Kn	0,0266	295		
Chroms. Bleioxyd	PbO,CrO^3	163,9	6,004	Ms	0,0366	407		
2 fach chroms. Kali	$KO,2CrO^3$	151,4	2,603	Kn	0,0172	161		
Scheels. Kalk	CaO,WO^3	147,5	6,040	Kn	0,0409	454	1,1	4
— Bleioxyd	PbO,WO^3	230,8	8,000	Ld	0,0346	384	1,1	3
Molybdäns. Bleioxyd	PbO,MoO^3	183,8	6,760	Ms	0,0367	408	$1,\frac{1}{2}$	4
Salpeters. Ammoniak	NH^4O,NO^5	80	1,707	Kp	0,0213	237		
— Kali	KO,NO^5	101,2	2,058	Kp	0,0203	225	1,1	2
			2,101	Kn	0,0207	230		
— Natron	NaO,NO^5	85,2	2,226	Kn	0,0261	290	$1,\frac{2}{3}$	2
— Silberoxyd	AgO,NO^5	170,1	4,355	Kn	0,0256	284	$1,\frac{2}{3}$	2
— Baryt	BaO,NO^5	130,6	3,185	Kn	0,0244	271	$1,\frac{2}{3}$	2
— Strontian	SrO,NO^5	106	2,810	Kn	0,0265	294	$1,\frac{2}{3}$	2
— Bleioxyd	PbO,NO^5	165,8	4,400	Kn	0,0265	294	$1,\frac{2}{3}$	2
Apatit	$CaCl+3(3CaO,PO^5)$	526,6	3,225	Ms	0,0061	68		
Phosphors. Bleierz	$PbCl+3(3PbO,PO^5)$	1359,6	7,050	Ke	0,0052	58		
Arseniks. Bleierz	$PbCl+3(3PbO,AsO^5)$	1491	7,208	Ms	0,0048	53		
Chlorhydrat	$Cl,10HO$	125,4	1,200	Fd	0,0096	107	8,1	1
Kalihydrat	KO,HO	56,2	2,100	Dt	0,0373	414	1,1	4
Natronhydrat	NaO,HO	40,2	2,000	Dt	0,0497	552	1,1	5
Manganit	Mn^2O^3,HO	88,2	4,328	Hd	0,0490	544		
Krystallis. Boraxsäure	$BO^3,3HO$	88,8	1,479	Kw	0,0166	184		
Schwefels. mit 1 At. Wass.	SO^3,HO	49	1,845		0,0376	418	$\frac{2}{3},1$	4
— 2 —	$SO^3,2HO$	56	1,780	Dt	0,0317	352	$\frac{5}{4},1$	3
— 3 —	$SO^3,3HO$	67	1,632	Ur	0,0243	270	$\frac{7}{3},1$	2
Selens. mit 1 At. Wasser	SeO^3,HO	73	2,600	Mt	0,0356	395		
Salpeters. mit 1 At. Wass.	NO^5,HO	63	1,521	Mt	0,0241	268		
Gyps	$CaO,SO^3,2HO$	86,5	2,322	RD	0,0268	298		
Kryst.schwfls.Mang.Oxydul	$MnO,SO^3,4HO$	120,6	2,091	Kp	0,0178	198		
— Kupferoxyd	$CuO,SO^3,5HO$	124,8	2,274	Kp	0,0182	202		
— Bittererde	$MgO,SO^3,7HO$	123,7	1,751	Ms	0,0141	156		
— Zinkoxyd	$ZnO,SO^3,7HO$	143,2	2,036	Ms	0,0142	158		
— Nickeloxyd	$NiO,SO^3,7HO$	140,6	2,037	Kp	0,0145	161		
— Bittererdeamm.	$NH^4O,MgO,2SO^3,6HO$	180,7	1,721	To	0,0095	105		
— Manganammon.	$NH^4O,MnO,2SO^3,6HO$	195,6	1,930	To	0,0099	110		
— Zinkox. Kali	$KO,ZnO,2SO^3,6HO$	221,4	2,153	Kp	0,0097	108		
— Nickelammon.	$NH^4O,NiO,2SO^3,6HO$	197,6	1,915	Kp	0,0097	108		
— — Kali	$KO,NiO,2SO^3,6HO$	218,8	2,123	Kp	0,0097	108		
— Kupferammon.	$NH^4O,CuO,2SO^3,6HO$	199,8	1,757	Kp	0,0088	98		
— — Kali	$KO,CuO,2SO^3,6HO$	221	2,137	Kp	0,0096	107		
— Alaunerdeamm.	$NH^4O,Al^2O^3,4SO^3,24HO$	453,4	1,626	Kp	0,0036	40		
— — Kali	$KO,Al^2O^3,4SO^3,24HO$	474,6	1,724	Kp	0,0036	40		
— Chromoxydkali	$KO,Cr^2O^3,4SO^3,24HO$	503,4	1,848	Kp	0,0037	41		
— Eisenoxydamm.	$NH^4O,Fe^2O^3,4SO^3,24HO$	480,4	1,712	Kp	0,0036	40		

A	B	C	D	E	F	G	H	I
		At. Gew.	Spec.Gew.		Atomzahl.			
lusssäure	HF	19,7	1,061	Dv	0,0538	598		
lussspath	CaF	39,2	3,150		0,0803	892		
fach Fluorarsenik	AsF^5	131,3	2,730	Un	0,0207	230		
alb-Chlorschwefel	S^2Cl	67,4	1,687	Dm	0,0250	278	1,$\frac{5}{3}$	278
- — Kupfer	Cu^2Cl	99	3,678	Kn	0,0371	412	1,0	414
alb-Chlor-Quecksilber	Hg^2Cl	238,2	6,992	Kn	0,0293	325	1,1	326
infach-Chlorschwefel	SCl	51,4	1,620	Dm	0,0315	350	1,$\frac{2}{3}$	348
almiak	NH^4Cl	53,4	1,500	Kp	0,0281	312		
			1,528	Ms	0,0286	318		
hlorkalium	KCl	74,6	1,915	Kn	0,0257	285	1,$\frac{1}{5}$	292
			1,945	Kp	0,0260	289		
hlornatrium	NaCl	58,6	2,078	Kn	0,0355	394	$\frac{1}{2}$,$\frac{2}{3}$	385
hlorsilber	AgCl	143,5	5,501	Kn	0,0383	425	1,0	417
nf. Chlorquecksilber	HgCl	136,8	5,403	Kn	0,0395	439	$\frac{2}{3}$,1	441
lorblei	PbCl	139,2	5,802	Kn	0,0418	464	$\frac{2}{3}$,$\frac{2}{3}$	466
lorbaryum	BaCl	104	3,704	Kn	0,0356	395		
			3,860	Bl	0,0371	412		
lorstrontium	SrCl	79,4	2,803	Kn	0,0353	392		
lorcalcium	CaCl	55,9	2,040	Kn	0,0364	404		
			2,214	Bl	0,0396	440		
fach Chlorphosphor	PCl^5	137,6	1,450	Dv	0,0105	117	2,$\frac{7}{3}$	117
lorschwefelsäure	SO^2Cl	67,4	1,659	Rt	0,0674	749		
lbbromquecksilber	Hg^2Br	281,2	7,307	Kn	0,0260	289	1,$\frac{1}{3}$	287
omkalium	KBr	117,6	2,415	Kn	0,0205	228	2,$\frac{1}{2}$	227
omblei	PbBr	182,2	6,630	Kn	0,0363	403	$\frac{2}{3}$,1	417
ufach-Bromquecksilber	HgBr	179,8	5,920	Kn	0,0329	365	1,$\frac{2}{3}$	355
omsilber	AgBr	186,5	6,353	Kn	0,0340	378	$\frac{4}{5}$,$\frac{4}{5}$	379
lb-Iodquecksilber	Hg^2J	328,8	7,644	Kn	0,0232	258	1,$\frac{7}{3}$	259
dkalium	KJ	165,2	2,908	Kn	0,0176	195	1,$\frac{2}{3}$	199
			3,104	Bl	0,0187	208		
dblei	PbJ	229,8	6,021	Kn	0,0262	291	1,$\frac{4}{3}$	295
nf. Iodquecksilber	HgJ	227,4	6,200	Kn	0,0273	303	1,$\frac{3}{2}$	303
dsilber	AgJ	234,1	5,026	Kn	0,0214	238	1,2	241
			5,614	Bl	0,0240	267		
drothion	HS	17	0,900	Fd	0,0529	588	2,3	578
lb Schwefelkupfer	Cu^2S	79,6	5,977	Kn	0,0751	834	1,$\frac{3}{2}$	824
			5,792	Hr	0,0728	809		
hwefelmangan	MnS	43,6	4,000	Ms	0,0917	1019	1,1	970
hwefelzink	ZnS	48,2	3,923	Kn	0,0813	903	1,1	878
hwefelkadmium	CdS	71,8	4,605	Kn	0,0641	712	1,1	768
			4,800	Bk	0,0668	742		
ıfach Schwefelzinn	SnS	75	4,852	Kn	0,0647	719	1,$\frac{3}{4}$	789
			5,267	Bl	0,0702	780		
hwefelblei	PbS	119,8	7,505	Kn	0,0626	695	2,0	694
hwefelnickel	NiS	45,6	5,200	Gk	0,1140	1267		
ıfach Schwefelkupfer	CuS	47,8	4,163	Kn	0,0871	968	1,1	954
nober	HgS	117,4	8,060	Kn	0,0686	762	1,$\frac{9}{10}$	757
hwefelsilber	AgS	124,1	6,850	Kn	0,0552	613	1,1	604
hwefelsilberkupfer	Cu^2AgS^2	203,7	6,255	St	0,0307	341		
hwefelwismuth	Bi^2S^3	260,8	7,000	Kn	0,0268	298	2,1	295
hwefelkohlenstoff	CS^2	38	1,272	Bz	0,0335	372	2,8	373
ılgar	AsS^2	107,2	3,544	Kn	0,0331	368	1,$\frac{7}{4}$	272
asserblei	MoS^2	80	4,690	Hf	0,0586	651	1,$\frac{5}{3}$	642
sivgold	SnS^2	91	4,425	Bl	0,0488	542	1,$\frac{1}{2}$	551
			4,600	Kn	0,0505	561		

A	B	C	D	E	F	G	H	I
		At. Gew.	Spec. Gew.		Atomzahl.			
Schwefelkies	FeS^2	59,2	5,183	Hf	0,0875	972	1,1	96
Auripigment	AsS^3	123,2	3,459	Kn	0,0280	311	1,$\frac{11}{5}$	31
			3,650	Bl	0,0296	329		
3 fach Schwefelantimon	SbS^3	177	4,334	Bl	0,0245	272	1,$\frac{5}{3}$	27
			4,752	Kn	0,0269	299		
Wasserstoffschwefel	HS^5	81	1,769	Te	0,0218	242	6,6	23
Kobaltglanz	$CoAs,CoS^2$	166,4	6,298	Ms	0,0378	420		
Nickelglanz	$NiAs,NiS^2$	166,4	6,294	Bt	0,0378	420		
Rothgiltigerz, licht	$3AgS,AsS^3$	499,5	5,524	Ms	0,0111	124		
—, dunkel	$3AgS,SbS^3$	549,3	5,831	Ms	0,0106	118		

Wiewohl die Atomzahlen der Spalte F und die der Spalte G in demselben Verhältniss zu einander stehen, und beide zu Berechnungen benutzt werden können, so habe ich bei Anstellung der folgenden Vergleichungen und Berechnungen blofs die Zahlen der Spalte G benutzt, weil diese eine Vergleichung mit den Zahlen nicht blofs der Tabelle S. 66, sondern auch der Tabellen S. 54 und S. 56 zulassen. Aus dieser Vergleichung der Tabellen ergibt sich Folgendes:

1) In einem Raum, der 1 At. Wasserstoff in Gasgestalt fasst, ist von folgenden Verbindungen, jenachdem sie in elastischer oder nicht elastischer Form genommen werden, folgende Zahl von Atomen enthalten: Wasser 1 und 1234; Kohlensäure 1 und 419; schweflige Säure 1 und 500; Schwefelsäure 1 und 547; arsenige Säure 2 und 420; Chloroxyd $\frac{1}{2}$ und 247; Untersalpetersäure $\frac{1}{2}$ und 350; Salmiak $\frac{1}{4}$ und 312; Halbchlorquecksilber $\frac{1}{2}$ und 325; Einfachchlorquecksilber 1 und 439; Dreifachchlorphosphor $\frac{1}{2}$ und 117; Chlorschwefelsäure 1 und 749; Halbbromquecksilber $\frac{1}{2}$ und 289; Einfachbromquecksilber 1 und 365; Halbiodquecksilber $\frac{1}{2}$ und 258; Einfachiodquecksilber 1 und 303; Hydrothion 1 und 588; Zinnober $\frac{2}{3}$ und 762; Schwefelkohlenstoff 1 und 504. Die Verdichtung einer Verbindung bei ihrem Uebergange aus dem elastischen in den tropfbaren oder starren Zustand beträgt also wenigstens das 210fache (arsenige Säure), höchstens das 1234 fache (Wasser). — Auch aus diesen Zahlen ergibt sich die Unrichtigkeit des von Persoz aufgestellten Gesetzes (S. 58). Da 1 Liter Wasserdampf bei 0° 0,8003 Gramm wiegt, und 1 Liter Wasser 1000 Gran, so dividirt er das in Grammen ausgedrückte Gewicht irgend einer Verbindung in elastischer Gestalt mit 0,8003, um ihr spec. Gewicht im starren Zustande zu finden. Dieses passt bei Salmiak, denn $\frac{1}{4}$: 312 = 1 : 1248, oder nach Persoz: 1 Liter Salmiakdampf wiegt 1,196 Gramm; $\frac{1,196}{0,8003} = 1,49$ = spec. Gew. des Salmiaks. Aber Persoz nimmt der Erfahrung zuwider den 2atomigen Dampf der arsenigen Säure und den 1atomigen Schwefelkohlenstoffdampf als $\frac{1}{3}$atomig und den halbatomigen Kalomeldampf als $\frac{1}{4}$atomig an, um erträglich stimmende Resultate zu erhalten.

2) Die Atomzahl einer Verbindung ist in der Regel geringer, als die eines jeden ihrer Bestandtheile. Die bekannten Ausnahmen sind blofs folgende: Kalium 245, Kali 625, Chlorkalium 285; Natrium 466, Natron 999; Chlor 418, Chlorblei 464, Chlorsilber 425, Einfachchlorquecksilber 439, Chlorschwefelsäure 749. Also zeigt sich diese Verdichtung nur bei solchen Stoffen, welche die geringste Atomzahl besitzen, und auch da nur selten.

3) AMMERMÜLLER zeigte, dass zu einer Verbindung von 2 Stoffen oft eine neue Menge des einen hinzutreten kann, ohne bedeutende Aenderung ihres Volums, so dass das spec. Gew. der Verbindung um so viel zunimmt, als das Gewicht des weiter hinzugebrachten Stoffes beträgt, z. B.:

Cu^2	5,108	Cu^2	5,108	Hg^2	10,284	Hg^2	10,284
O	0,643	O^2	1,285	O	0,406	O^2	0,812
Spec. Gew.	5,751		6,393		10,696		11,096

Sn	5,846	Sn	5,846	Pb	7,437	Pb	7,437
O	0,793	O^2	1,586	O	0,573	O^2	1,146
Spec. Gew.	6,639		7,432		8,010		8,583

Wenn hiernach 5,751 Kupferoxydul noch 0,643 Sauerstoff weiter aufnehmen, ohne Aenderung des Volums, so muss das spec. Gew. von 5,751 auf 6,393 steigen, und ebenso in den andern 3 Fällen. — Bei andern Verbindungen ist jedoch Multiplication mit einem Bruche erforderlich, um aus dem spec. Gewichte der niederen Verbindung das der höhern zu erhalten; z. B.:

H	0,111	H	0,111	
O	0,889	O^2	1,778	$1{,}889 \cdot \frac{3}{4} = 1{,}417$
Spec. Gew.	1,000		1,889	

Das durch Beobachtung gefundene spec. Gew. von HO^2 beträgt 1,452, was allerdings von 1,417 noch etwas abweicht. — Bei SnS und SnS^2; Hg^2Cl und HgCl; Hg^2Br und HgBr ist nach AMMERMÜLLER mit $\frac{2}{3}$ zu multipliciren; bei AsS^3 und AsS^5 mit $\frac{4}{5}$. Uebrigens erhält man hierbei immer nur entfernte Annäherungen an das beobachtete spec. Gewicht. Berücksichtigt man aufserdem, dass beim Quecksilberoxydul die Bestimmung des spec. Gew. durch HERAPATH zu Grund gelegt ist, die so sehr von der KARSTEN's abweicht, und beim Bleioxyd die höchst niedrige, von allen übrigen Bestimmungen abweichende, des verglasten (also wohl Kieselerde enthaltenden) Bleioxyds durch LE ROYER u. DUMAS, so erscheint es zweifelhaft, ob diese wenigen Beispiele geeignet sind, ein Gesetz zu begründen, oder ob sie mehr als Zufälligkeiten zu betrachten sind. Uebrigens lassen sich diese Verhältnisse am bequemsten auf Spalte G der vorstehenden Tabelle überschauen. Die Atomzahlen sind: bei Cu^2O 892, bei CuO 1795, also ziemlich genau das Doppelte, indem beim Hinzutreten von 1 At. O zu 1 At. Cu^2O 2 At. CuO entstehen; bei Hg^2O 472 bis 563, bei HgO 1137, also dasselbe Verhältniss, nur nicht so genau; bei SnO 1101, bei SnO^2 983 bis 1023; bei PbO 914 bis 943, bei PbO^2 825 bis 852, also ungefähr gleiche Atomzahl. Bei Hg^2Cl 325, bei HgCl 439, = 3 : 4; bei Hg^2Br 289, bei HgBr 365, = 4 : 5; bei Hg^2I 258, bei HgI 303, = 5 : 6; bei Cu^2S 834, bei CuS 968, = 6 : 7; bei AsO^3 403 bis 425, bei AsO^5 360, = 15 : 14; bei AsS^2 368, bei AsS^5 311, = 5 : 4; jedoch Alles nur ungefähr.

4) KOPP nimmt gleich LE ROYER u. DUMAS Atomvolume an (vgl. S. 58). Er unterwarf früher die der Bestandtheile einer complicirteren Berechnung mittelst verschiedener Coeficienten, um daraus das Atomvolum der Verbindung zu finden; neuerdings ist er in der in der Hauptsache der Berechnungsweise von SCHRÖDER beigetreten.

5) *Volumtheorie* von SCHRÖDER. Durch Division des spec. Gew. in das Aequivalent eines Stoffes erhält SCHRÖDER das *Aequivalentenvolum*, welches in seinem Werthe mit dem Atomvolum von KOPP übereinkommt, aber im Begriff verschieden ist, da man auch bei Verwerfung der atomistischen Theorie Aequivalentenvolume annehmen kann. Was hierunter zu verstehen, ist S. 58 gezeigt. Das Atomvolum oder Aequivalentenvolum ist das Entgegengesetzte von der Atomzahl, so dass es, die Atom-

zahl = Z gesetzt, durch $\frac{1}{Z}$ ausgedrückt werden kann. SCHRÖDERS Aequivalentenvolum oder KOPP'S Atomvolum reduciren sich folgendermaſsen auf die Atomzahl. Beide nehmen die Atomgewichte von BERZELIUS an, das des Sauerstoffs = 100 gesetzt. So ist z. B., da das Atomgewicht des Schwefels 201,16 und sein spec. Gew. 1,98 beträgt, sein Atomvolum (201,16 : 1,98) = 101,6. Setzt man nun das Atomgewicht des Sauerstoffs statt auf 100, auf 8, so muss das Aequivalentenvolum im Verhältniss von 100 : 8 abnehmen (100 : 8 = 101,6 : 8,126). Also ist, das Atomgewicht des Sauerstoffs = 8 gesetzt, das Aequivalentenvolum des Schwefels = 8,128. Dividirt man hiermit die Zahl 1, so erhält man die Atomzahl des Schwefels = 0,1234. In der Tabelle S. 56 Spalte D ist die Atomzahl des Schwefels etwas gröſser, nämlich 0,1250, weil hier das Atomgew. etwas geringer und das spec. Gew. etwas gröſser genommen wurde. Um demnach das Aequivalentenvolum SCHRÖDERS in die Atomzahl überzuführen, hat man es mit $\frac{8}{100}$ zu multipliciren und dieses Product in 1 zu dividiren; und umgekehrt gibt der Quotient der in diesem Werke angenommenen Atomzahl in 1, mit $\frac{100}{8}$ multiplicirt, das Aequivalentenvolum von SCHRÖDER. — Nach SCHRÖDER ist nun das Aequivalentenvolum einer Verbindung gleich der Summe der Atomvolume ihrer Bestandtheile, nur dass häufig das eine oder andere Atomvolum der Bestandtheile einer Multiplication mit ganzen Zahlen oder Brüchen bedarf. Folgende Beispiele mögen dieses erläutern, bei welchen jedoch zur leichteren Vergleichung die Atomgewichte und spec. Gewichte der Tabelle S. 56 und der letzten Tabelle zu Grund gelegt worden sind, was in der Hauptsache nichts ändert, sofern die hier erhaltenen Aequivalentenvolume bloſs der Multiplication mit $\frac{100}{8}$ bedürfen, um fast genau die von SCHRÖDER gebrauchten zu liefern. Es beträgt das Aequivalentenvolum des Kohlenstoffs (6 : 3,5) = 1,714; des Schwefels (16 : 2,000) = 8; des Zinks (32,2 : 6,9154) = 4,658; des Bleis (103,8 : 11,3889) = 9,114; des Quecksilbers (101,4 : 13,559) = 7,478. Das des Schwefelkohlenstoffs beträgt (38 : 1,272) = 29,874; des Schwefelzinks (48,2 : 3,923) = 12,286, des Schwefelbleis (119,8 : 7505) = 15,962 und des Schwefelquecksilbers 14,566.

Nun ist 1 Aequivalentenvolum Zink + 1 Aequivalentenvolum Schwefel ziemlich genau = 1 Aequivalentenvolum Schwefelzink (4,658 + 8 = 12,658). 8 Aequivalentenvolum Kohlenstoff geben mit 2 Aequivalentenvolum Schwefel 1 Aequivalentenvolum Schwefelkohlenstoff (2 . 8 + 8 . 1,714 = 29,712); 1 Aequivalentenvolum Blei gibt mit $\frac{4}{5}$ Aequivalentenvolum Schwefel 1 Aequivalentenvolum Schwefelblei (9,114 — $\frac{4}{5}$. 8 = 15,514), und $\frac{9}{10}$ Aequivalentenvolum Quecksilber gibt mit 1 Aequivalentenvolum Schwefel 1 Aequivalentenvolum Zinnober (0,9 . 7,478 + 8,000 = 15,478).

Nach diesen Grundsätzen lässt sich rückwärts aus dem Aequivalentenvolum einer Verbindung das Aequivalentenvolum und daraus das spec. Gewicht ihrer Bestandtheile finden, wenn sich das spec. Gewicht derselben und daraus ihr Aequivalentenvolum nicht unmittelbar bestimmen lässt. So berechnet SCHRÖDER aus den Sauerstoffverbindungen das Aequivalentenvolum des Sauerstoffs im starren Zustande zu 33,8, was, das Atomgewicht des Sauerstoffs = 8 gesetzt, 2,704 betragen würde. Hiernach gibt 1 Aequivalentenvolum Zink mit 1 Aequivalentenvolum Sauerstoff 1 Aequivalentenvolum Zinkoxyd (4,658 + 2,704 = 7,362); legt man die Bestimmung des spec. Gewichts des Zinkoxyds durch MOHS = 5,432 zu Grunde, so erhält man (40,2 : 5,432 = 7,417). Um das Aequivalentenvolum des Kalis zu erhalten, hat man vom Aequivalentenvolum des Kaliums, welches (39,2 : 0,865) = 45,318 ist, $\frac{1}{3}$ zu 1 Aequivalentenvolum des Sauerstoffs zu addiren ($\frac{1}{3}$. 45,318 + 2,704 = 17,210); die Berechnung aus dem spec. Gewicht des Kalis gibt (47,2 : 2,656 = 17,771).

Nimmt man statt der Aequivalentenvolume Atomzahlen an, so erhält SCHRÖDERS Berechnungsweise folgende Gestalt: Das Aequivalentenvolum

eines jeden Stoffes ist hiernach $= 1$ dividirt durch seine Atomzahl Z, $= \frac{1}{Z}$. Bezeichnet man nun das Atomvolum des einen Bestandtheils durch $\frac{1}{Z'}$, das des andern durch $\frac{1}{Z''}$, so erhält man bei der Addition dieser 2 Gröfsen das Aequivalentenvolum der Verbindung unter der Gestalt: $\frac{Z''}{Z'.Z''} + \frac{Z'}{Z'.Z''} = \frac{Z' + Z''}{Z'.Z''}$. Da endlich das Aequivalentenvolum das Umgekehrte von der Atomzahl ist, so erhält man durch Umkehrung vorstehenden Bruchs, so dass er $\frac{Z'.Z''}{Z' + Z''}$ wird, die Atomzahl der Verbindung. Hiernach lautet die Schröder'sche Berechnungsweise bei der Annahme der Atomzahlen folgendermafsen: Man multiplicire die Atomzahlen der beiden Bestandtheile, und theile das Product durch die Summe der Atomzahl der beiden Bestandtheile, um die Atomzahl der Verbindung zu erhalten. In den Fällen, wo bei der Schröder-schen Berechnungsweise nicht die einfachen Aequivalentenvolume zu addiren, sondern zuvor das eine oder beides mit ganzen Zahlen oder Brüchen zu multipliciren sind, ist dasselbe auch bei dieser in die Lehre von den Atomzahlen übergetragenen Methode nöthig; die Multiplication muss hier, während die zu dividirende Zahl immer dieselbe bleibt, nämlich das Product aus der Atomzahl der beiden Bestandtheile, mit dem einen oder beiden Gliedern des Divisors vorgenommen werden, und zwar durch dieselben Zahlen wie bei Schröder, aber immer mit dem umgekehrten Gliede. Beim Schwefelkohlenstoff sind z. B. nach Schröder 8 Kohlenstoffvolum auf 2 Schwefelvolum nöthig; hier dagegen besteht der Divisor aus der 2fachen Atomzahl des Kohlenstoffes + der 8fachen des Schwefels. Einige Beispiele mögen diese Berechnungsweise erläutern, bei welcher die Atomzahlen der Tabelle S. 56 Spalte F und die der letzten Tabelle Spalte G benutzt sind. Die eingeklammerte Zahl ist die durch Division des spec. Gewichts der Verbindung durch ihr Atomgewicht erhaltene und dann auf das Wasserstoffgas reducirte Atomzahl, wie sie sich auf Spalte G der vorstehenden Tabelle befindet, und dient zur Vergleichung mit dem Resultate der Berechnung.

ZnS $(2386 \,.\, 1388) : (2386 + 1388) = 878$ (903).
AgS $(1071 \,.\, 1388) : (1071 + 1388) = 604$ (613).
CS^2 $(6481 \,.\, 1388) : (2 \,.\, 6481 + 8 \,.\, 1388) = 373$ (372).

Nach dieser Weise finden sich auf der Tabelle die wichtigeren Verbindungen auf Spalte H und I berechnet. Die Spalte H nennt die Zahlen, mit welchen die Glieder des Divisors zu multipliciren sind, um eine annähernde Zahl zu erhalten. Die Zahl links bezieht sich auf die Atomzahl desjenigen Bestandtheils, welcher in der Formel Spalte B zuerst genannt ist, die Zahl rechts auf die Atomzahl des in der Formel zuletzt genannten Bestandtheils. Wenn z. B. bei Zinnober $1,\frac{9}{10}$ steht, so heifst dieses, das Product aus der Atomzahl des Quecksilbers in die des Schwefels müsse dividirt werden durch die Atomzahl des Quecksilbers + $\frac{9}{10}$ der Atomzahl des Schwefels. Die Spalte I gibt das durch diese Berechnung erhaltene Resultat an, welches dann mit der Atomzahl der Spalte G zu vergleichen ist. Es sind hierbei theils dieselben Multiplicatoren angewendet, wie von Schröder, theils auch, da öfters andere Bestimmungen des spec. Gewichts und andere Atomgewichte zu Grund gelegt wurden, abweichende. — Die Atomzahl des Sauerstoffes wurde hypothetisch zu 4200, die des Wasserstoffs zu 1,747 und die der Salpetersäure zu 364 angenommen.

Die Uebersicht der Tabelle zeigt, dass die Glieder des Divisors mannigfach multiplicirt werden müssen, um den gewünschten Quotienten zu erhalten, und es ist leicht einzusehen, dass, wenn es gestattet ist, den

Divisor durch Multiplication seiner 2 Glieder mit ganzen Zahlen und Brüchen beliebig abzuändern, welche Zahl man auch durch die Multiplication der 2 Atomzahlen der Bestandtheile erhalten haben möge, sich die gewünschte Atomzahl der Verbindung immer annäherungsweise wird erhalten lassen. Dasselbe gilt von der SCHRÖDER'schen Methode, bei welcher die einzelnen zu addirenden Aequivalentenvolume auf gleiche Weise mit ganzen Zahlen und Brüchen multiplicirt werden und so jede beliebige Summe geben können. Die Multiplicatoren, deren SCHRÖDER bei seinen Berechnungen bedurfte; sind 2, 3, 4, 6, 8, 15; $\frac{1}{2}$, $\frac{3}{2}$, $\frac{9}{2}$; $\frac{1}{3}$, $\frac{2}{3}$, $\frac{4}{3}$, $\frac{8}{3}$; $\frac{3}{4}$, $\frac{5}{4}$; $\frac{3}{5}$, $\frac{4}{5}$, $\frac{12}{5}$; $\frac{5}{6}$, und es ergeben sich keine Gesetze, nach welchen bald dieser, bald jener Multiplicator erforderlich wäre. Wiewohl es daher bei diesen alle Beachtung verdienenden, Berechnungen SCHRÖDER's überrascht, dass häufig durch einfache Addition der Aequivalentenvolume der Bestandtheile das der Verbindung fast genau so erhalten wird, wie man es durch Division des spec. Gewichts der Verbindung in ihr Atomgewicht findet, so bleibt es doch, weil nicht immer die zuverlässigsten Bestimmungen des spec. Gewichts zu Grund gelegt wurden, und weil meistens Multiplication mit den verschiedensten Zahlen erforderlich ist, so lange nicht ein Gesetz für diese Multiplicatoren gefunden wird, zweifelhaft, ob diese Berechnungsweise etwas Gegründetes enthält.

6) Schliefslich füge ich meine Betrachtungsweise dieser Verhältnisse bei, woraus wenigstens hervorgeht, dass sie verschiedene Berechnungsweisen zulassen. Es lässt sich vermuthen, dass bei der Verbindung von 2 Stoffen, die eine verschiedene Atomzahl besitzen, aus dem Bestreben des einen Bestandtheils, in einer gröfsern, und dem des andern, in einer geringern Atomzahl den Raum auszufüllen, ein Mittleres entspringt. Da aber ein zusammengesetztes Atom mehr Raum einnimmt, als ein einfaches, und vorzüglich, da es vermöge der gröfsern Atomzahl eine gröfsere Anziehung zur Wärme äufsert, und sie in gröfserer Menge um sich anhäuft, so werden dadurch die Zwischenräume vergröfsert, und die Atomzahl vielleicht nach gewissen Gesetzen vermindert. Diese Verminderung scheint im Quadrat der Zahl von Atomen, die ein zusammengesetztes Atom bilden, statt zu finden, aber genaue Uebereinstimmung zeigt sich nicht, im Gegentheil kommen bisweilen auffallende Abweichungen vor.

Zur Begründung dieser Ansicht mögen folgende Beispiele dienen. Bei den Verbindungen von 1 At. Metall mit 1 At. Schwefel hätte man die Atomzahlen des Metalls und des Schwefels zu addiren, und die Summe, da das zusammengesetzte Atom 2 einfache enthält, mit dem Quadrat von 2 zu dividiren; aber der Divisor ist nicht immer genau 4, und variirt von 3,6 bis 4,6. In der Klammer steht zur Vergleichung die durch Division des spec. Gew. mit dem Atomgew. erhaltene und auf das Wasserstoffgas reducirte Atomzahl der Verbindung.

SnS. (1373 + 1388) : 3,6 = 767 (719 bis 780).
PbS. (1218 + 1388) : 3,7 = 705 (695).
NiS. (3242 + 1388) : 3,7 = 1251 (1267).
HgS. (1485 + 1388) : 3,8 = 756 (762).
AgS. (1071 + 1388) : 4 = 602 (613).
CdS. (1719 + 1388) : 4,2 = 739 (712 bis 742).
ZnS. (2386 + 1388) : 4,2 = 899 (905).
MnS. (3220 + 1388) : 4,6 = 1002 (1019).
CuS. (3046 + 1388) : 4,6 = 964 (968).

Im Halbschwefelkupfer, Cu^2 S, kommen 2 Atome Metall auf 1 Atom Schwefel; in den Zweifach-Schwefelmetallen 1 Atom Metall auf 2 Schwefel; da in diesen Verbindungen die Zahl der einfachen Atome, die das zusammengesetzte bilden, 3 beträgt, so sollte der Divisor 9 sein; er wechselt jedoch auf folgende Weise:

Cu^2S. (2 . 3046 + 1388) : 9 = 831 (834).
FeS^2. (3203 + 2 . 1388) : 6 = 996 (972).
MoS^2. (1991 + 2 . 1388) : 7 = 681 (651).
SnS^2. (1373 + 2 . 1388) : 8 = 519 (542).
AsS^2. (880 + 2 . 1388) : 10 = 366 (368).

Bei Verbindungen von 1 At. Metall mit 3 At. Schwefel sollte der Divisor 4 . 4 = 16 sein:

AsS^3. (880 + 3 . 1388) : 16 = 315 (311).
SbS^3. (576 + 3 . 1388) : 17 = 278 (272).

Bei 2 At. Metall auf 3 At. Schwefel sollte der Divisor 5 . 5 = 25 sein:

Bi^2S^3. (2 . 1024 + 3 . 1388) : 20 = 311 (298).

Da bei den bis dahin dargelegten Fällen das Verfahren der Berechnung hinreichend dargelegt ist, so reicht es bei den folgenden hin, die Formel, den erforderlichen Divisor und die hierdurch gefundene Atomzahl nebst der aus dem spec. Gewichte berechneten eingeklammerten herzusetzen:

KJ : 3,5 = 193 (195). — PbJ : 5,6 = 295 (291). — HgJ : 6,3 = 305 (303). — AgJ : 6,3 = 239 (238).

Hg^2I : 9 = 262 (258).

KBr : 3 = 223 (228). — PbBr : 4 = 410 (403). — AgBr : 4 = 374 (378).

Hg^2Br : 8 = 291 (289).

KCl : 2,3 = 287 (285 bis 289). — NaCl : 3,2 = 384 (396). — PbCl : 3,5 = 467 (464). — AgCl : 3,5 = 424 (425). — HgCl : 4,4 = 432 (439). — SCl : 5 = 361 (351).

Cu^2Cl : 9 = 431 (412). — Hg^2Cl : 7 = 331 (325). — S^2Cl : 11 = 290 (278). — PCl^3 : 16 = 117 (117).

Bei den Verbindungen des Broms und besonders des Chlors liegt der Divisor zu sehr unter dem Normalen, vielleicht, weil ihre Atomzahl aus ihrem spec. Gewicht im tropfbaren Zustande berechnet und deshalb zu gering gefunden ist. Auch ist es bemerkenswerth, dass bei den Verbindungen des Kaliums und Natriums mit Iod, Brom und Chlor der Divisor immer am kleinsten ist, worauf Blei, dann Silber, dann Quecksilber folgt.

Es lässt sich zwar nach dieser Ansicht aus den Verbindungen des Sauerstoffs seine hypothetische Atomzahl berechnen; allein je nach der Verbindung, die man der Berechnung unterwirft, erhält man eine abweichende, zwischen 1900 und 4100 liegende Zahl, und da sich, wie man auch die Zahl annehme, bei den Sauerstoffverbindungen abweichendere Verhältnisse zeigen, als bei den bis jetzt betrachteten, so scheint es gerathener, diesen hypothetischen Theil der Untersuchung vor der Hand bei Seite zu lassen, bis die Ursachen, welche auf die Aenderung der Divisoren Einfluss haben mögen, genauer erkannt sind. — Dies ergibt sich aus folgenden Beispielen: Nach obigem Gesetz erhält man durch Addition der Atomzahl eines Metalls zur Atomzahl des Sauerstoffs und Division der Summe mit 4 die Atomzahl eines Metalloxyds, welches auf 1 At. Metall 1 At. Sauerstoff hält; also findet man umgekehrt durch Multiplication der Atomzahl eines solchen Metalloxyds mit 4 und Abziehen der Atomzahl des Metalls vom Product die Atomzahl des Sauerstoffs. So findet man bei Berechnung folgender Metalloxyde folgende Atomzahlen des Sauerstoffs: Kali; (625 . 4) — 245 = 2251. — Natron; (999 . 4) — 466 = 3520. — Zinkoxyd; (1548 . 4) — 2386 = 3806. — Kupferoxyd; (1795 . 4 — 3046 = 4134. Beim Kupferoxydul, Cu^2O, worin 3 At. vorkommen, also der Divisor 9 zu betragen hätte, erhält man: (892 . 9) — 2 . 3046 = 1936.

Bei Verbindungen der zweiten Ordnung zeigt sich folgendes:

Trockene kohlensaure Salze. BaO,CO^2 (687 + 419) : 2,3 = 481 (484). — SrO,CO^2 : 2,3 = 547 (543). — CaO,CO^2 (Arragonit) : 2,5 = 660 (644). — PbO,CO^2 : 2,5 = 533 (533). — ZnO,CO^2 : 2,5 = 787 (781 bis 790). — AgO,CO^2 : 2,5 = 484 (489). — KO,CO^2 : 2,8 = 373 (363). — NaO,CO^2 : 2,8 = 507 (514). — CaO,CO^2 (Kalkspath) : 2,8 = 590 (599). — MgO,CO^2 : 2,8 = 766 (797). — MnO,Co^2 : 2,8 = 673 (684). — Hier variirt der Divisor bloſs zwischen 2,3 und 2,8; dass er nicht 4 beträgt, ist vielleicht davon abzuleiten, dass die Atomzahl der Kohlensäure aus ihrem spec. Gewicht im tropfbaren Zustande abgeleitet wurde; ohne Zweifel ist das der starren Kohlensäure und also auch die Atomzahl derselben viel gröſser.

Trockene schwefelsaure Salze: BaO,SO^3 (687 + 547) : 3,1 = 398 (400 bis 423). — SrO,SO^3 : 3,2 = 433 (433). — PbO,SO^3 : 3,3 = 451 (451). — CaO,SO^3 : 3,5 = 479 (474). — AgO,SO^3 : 3,5 = 382 (380). — KO,SO^3 : 3,5 = 337 (334). — NaO,SO^3 : 3,7 = 418 (410). — ZnO,SO^3 : 4,5 = 473 (471). — MgO,SO^3 : 4,7 = 482 (477). — CuO,SO^3 : 4,7 = 498 (498).

Trockene salpetersaure Salze, wenn man die Atomzahl der Salpetersäure hypothetisch zu 300 setzt: BaO,NO^5 (687 + 300) : 3,7 = 267 (271). — SrO,NO^5 : 3,9 = 293 (294). — AgO,NO^5 : 3,9 = 279 (284). — KO,NO^5 : 4 = 231 (225 bis 230). — PbO,NO^5 : 4,2 = 300 (294). — NaO,NO^5 : 4,4 = 295 (290).

Bei diesen 3 Reihen von Salzen bedürfen immer die Salze des Baryts und Strontians der kleinsten Divisoren; hierauf folgen Silberoxyd, Kali, dann Natron, dann Bittererde; die Stelle des Kalkes, Bleioxyds und Zinkoxyds ist veränderlich.

Verbindungen des Wassers. KO,HO (625 + 1234) : 4,5 = 413 (414). — NaO,HO : 4 = 558 (552). — SO^3,HO : 4,2 = 424 (418). — $SO^3,2HO$: 12 = 251 (252). — $SO^3,3HO$: 16 = 265 (270). Diese Fälle entsprechen dem Gesetze annähernd, nur sollte der Divisor bei $SO^3,2HO$ nicht 12 sondern 9 sein. Weniger passt die einfach gewässerte Salpetersäure: NO^5,HO (300 + 1234) : 5,7 = 269 (268). Beim Gyps, $CaO,SO^3 + 2HO$ (474 + 2 . 1234) : 10 = 294 (298), ist der Divisor 10, statt 9.

Das hier vorgelegte Gesetz lässt sich durch die Formel ausdrücken:

$$\frac{x \, . \, Z' + y \, . \, Z''}{(x + y)^2} = Z'''.$$

Z' bedeutet die Atomzahl des ersten Bestandtheils, Z'' die des zweiten, Z''' die der Verbindung; x nennt die Zahl der Atome des ersten, y die des zweiten Bestandtheils, die zur Bildung des zusammengesetzten Atoms erforderlich sind. Bei Anwendung dieses Gesetzes zeigen sich, wie sich aus den vorgelegten Berechnungen ergiebt, oft bedeutende Abweichungen. Die auffallendste kommt bei dem Schwefelkohlenstoff, CS^2, vor: (6481 + 2 . 1388) : 25 = 369 (372); hier ist der Divisor nicht 9, sondern 25, wie wenn nicht 3, sondern 5 Atome in die Verbindung eingingen. Wenn sich daher auch manche Abweichungen theils von unrichtiger Annahme des Atomgewichts einfacher Stoffe, theils von unrichtiger Bestimmung des spec. Gewichts der einfachen Stoffe und Verbindungen ableiten lassen, so reicht dieses doch bei weitem nicht hin; es müssen noch viel wichtigere Umstände einflieſsen, welche das vorgelegte Gesetz modificiren, und erst wenn es gelungen sein wird, diese Umstände aufzufinden und der Berechnung zu unterwerfen, lässt es sich als begründet betrachten. Die verschiedene Cohäsion der Verbindungen und ihrer Bestandtheile, so wie ihre verschiedene Anziehung zur Wärme möchten hierbei vorzüglich in Betracht kommen.

Es ist diesem Gegenstand eine wiederholte sorgfältige mathematische Prüfung zu wünschen; die vorgelegte Tabelle möchte hierzu das geeignetste Material liefern.

b. Aggregatzustand.

Die Verbindung ist bei gewöhnlicher Temperatur entweder starr, oder tropfbar- oder elastisch-flüssig.

I. Eine starre Verbindung kann entstehen:

1. Aus 2 Gasen. *Verdichtung, Condensation.* — Salzsaures Gas verdichtet sich mit Ammoniakgas zu Salmiak.

2. Aus einem gasförmigen und einem tropfbaren Stoffe. *Verschluckung, Absorption.* — Quecksilber absorbirt Chlorgas und Sauerstoffgas, starre Verbindungen bildend.

3. Aus einem gasförmigen und einem starren Stoffe. Ebenfalls *Absorption.* — Eisen und andere starre Metalle absorbiren Sauerstoffgas, und Natronhydrat kohlensaures Gas.

4. Aus 2 tropfbaren Stoffen. — Quecksilber mit Brom.

5. Aus einem tropfbaren und einem starren Stoffe. — Quecksilber bildet mit vielen Metallen starre Amalgame; gebrannter Kalk zerfällt mit ⅓ seines Gewichts Wasser zu trocknem Kalkhydrat; gebrannter Gyps erhärtet mit Wasser zu Krystallwasser haltendem Gyps.

6. Aus 2 starren Stoffen; meistens durch Zusammenschmelzung. — Metalle untereinander oder mit Schwefel.

II. Eine tropfbare Verbindung bildet sich:

1. Aus 2 Gasen. *Verdichtung, Condensation.* — Wasserstoffgas bildet mit Sauerstoffgas Wasser.

2. Aus einem elastisch flüssigen und einem tropfbar flüssigen Stoffe. *Absorption.* — Wasser verschluckt das salzsaure Gas, die wässrige Salzsäure bildend.

3. Aus einem gasförmigen und einem starren Stoffe. *Absorption.* — Arsenik, Antimon oder Zinn bilden unter Verschlukkung von Chlorgas ein flüssiges Chlormetall.

4. Aus 2 tropfbaren Flüssigkeiten. *Mischung im engsten Sinne.* — Wasser und Weingeist; Schwefelkohlenstoff und Chlorschwefel.

5. Aus einer bei gewöhnlicher oder etwas höherer Temperatur tropfbar flüssigen und einer festen Materie. *Auflösung auf nassem Wege.* — Salze und Wasser, Campher und Weingeist, Schwefel und Fette, Blei und Quecksilber.

6. Aus 2 starren Stoffen. — Theils schon in der Kälte, wie Kochsalz und Eis, Wismuthamalgam und Bleiamalgam, theils erst in der Glühhitze, wie Kohlenstoff und Schwefel.

III. Eine bei gewöhnlicher Temperatur und gewöhnlichem Luftdruck elastisch flüssige Verbindung entsteht nur:

1. Aus 2 permanenten Gasen. — Wasserstoffgas und Chlorgas.

2. Aus einem permanenten Gase und einer tropfbaren Flüssigkeit. — Wasserstoffgas und Brom.

3. Aus einem permanenten Gase und einem starren Stoffe. — Wasserstoffgas und Schwefel; Sauerstoffgas und Kohlenstoff.

Da niemals aus 2 tropfbaren oder aus 2 starren oder aus einem tropfbaren und einem starren Stoffe eine bei gewöhnlicher Temperatur und Luftdruck elastisch flüssige Verbindung, dagegen starre und tropfbare Verbindungen aus 2 Gasen erhalten werden können, so lässt sich vermuthen, dass, wenn von den bis jetzt unzerlegten Stoffen einige zusammengesetzt sind, dieses vorzugsweise die starren und tropfbaren sein müssen. Je weniger die Affinität der wägbaren Stoffe gegeneinander befriedigt ist, je einfacher sie sind, desto mehr zeigen sie Affinität gegen die Wärme, desto elastischer sind sie; auch zeigen die gasförmigen einfachen Stoffe im Durchschnitt die kleinsten Atomgewichte.

c. Krystallform.

Wahrscheinlich steht die Krystallform einer Verbindung in Beziehung zu der ihrer Bestandtheile. Die Ausmittelung einer solchen Beziehung ist aber bis jetzt nicht vollständig gelungen, weil die Krystallform vieler wichtigen einfachen Stoffe, wie des Sauerstoffs unbekannt ist, und weil ein und derselbe einfache oder zusammengesetzte Stoff häufig, je nach den Umständen, bald diese, bald jene Krystallgestalt annehmen kann oder Dimorphismus zeigt, s. u. Dass jedoch eine solche Beziehung besteht, ergibt sich aus den Thatsachen, durch welche Mitscherlich seine wichtige Lehre vom *Isomorphismus* begründet hat. Unter *isomorphen Stoffen* sind im allgemeinsten Sinne solche zu verstehen, welche sich in einer Verbindung vertreten können, ohne dass die Krystallform derselben, geringe Winkelverschiedenheiten abgerechnet, geändert wird. Sie möchten folgendermaſsen abzutheilen sein:

A. *Für sich und in den Verbindungen isomorphe.* Solche Stoffe, die für sich dieselbe Krystallgestalt besitzen, und sich in den Verbindungen nach einer gleichen Atomzahl vertreten, ohne Aenderung der Krystallgestalt. — Arsenik und Antimon krystallisiren in spitzen Rhomboedern; AsO^3 zeigt dieselbe Gestalt, wie SbO^3, und mehrere Doppelsalze, welche AsO^3 als die eine Basis enthalten, zeigen nach Mitscherlich dieselbe Gestalt, wie die entsprechenden Salze, in welchen AsO^3 durch SbO^3 vertreten ist.

B. *In den Verbindungen sich nach gleicher Atomzahl vertretende Stoffe.* Die Krystallgestalt derselben für sich ist entweder verschieden, oder wenigstens unbekannt, aber sie vertreten sich in den Verbindungen nach gleicher Atomzahl ohne Aenderung der Gestalt. — Titan krystallisirt in Würfeln, Zinn in regulär 6seitigen Säulen; aber TiO^2 sowohl, als SnO^2 in quadratischen Säulen. Die Krystallform des Kalks und die der Bittererde ist nicht bekannt, aber CaO,CO^2 und MgO,CO^2 krystallisiren in

stumpfen Rhomboedern. — Vielleicht fällt dereinst diese Abtheilung mit der ersten zusammen, wenn man die Krystallform der Stoffe für sich kennen gelernt, und sich überzeugt haben wird, dass ihre abweichende Gestalt für sich auf Dimorphismus beruht.

C. *In den Verbindungen sich nach ungleicher Atomzahl vertretende Stoffe.* In einer Verbindung treten an die Stelle eines Atoms eines Stoffs mehrere Atome eines andern Stoffs oder 2 anderer Stoffe ohne Aenderung der Krystallform. — Das überchlorsaure Kali (KO,ClO^7) hat dieselbe Gestalt, wie das übermangansaure Kali (KO,Mn^2O^7); hier wird 1 Atom Chlor durch 2 Atome Mangan vertreten. Der Salmiak (NH^4Cl) krystallisirt wie das Chlorkalium (KCl), also sind mit einander isomorph K und NH^4. In diesen Fällen zeigt sich keine solche chemische Aehnlichkeit der sich vertretenden Stoffe, wie in den Fällen A und B; so hat das Mangan mit dem Chlor und der Stickstoff mit dem Kalium keine Analogie.

Es folgt hier eine Uebersicht der Reihen einfacher und zusammengesetzter Stoffe, welche dieselbe Krystallgestalt mit nicht oder wenig abweichenden Winkeln zeigen. Jede Reihe gleichgestalteter Stoffe ist mit einer Nummer versehen; enthält sie Stoffe von einer verschiedenen stöchiometrischen Natur, so ist sie durch Buchstaben weiter abgetheilt. Derselbe Stoff kann, wenn er dimorph oder trimorph ist, in verschiedenen Reihen wiederholt vorkommen. Die Beobachtungen von MITSCHERLICH sind mit Mt. bezeichnet.

Reguläres System.

1) *Homoedrisch.* a. C (Diamant), P, K, Ti, Bi, Cd, Pb, Fe, Cu, Ag, Au.

b. CoAs, ZnS, PbS, CoS, AgS, KJ, NaJ, KBr, NaBr, NH^4Cl KCl, NaCl, LCl, AgCl, KF, NaF, CaF.

c. Cu^2O, Cu^2S, Cu^2Cl, Hg^2Ag.

d. AsO^3, SbO^3, WÖHLER.

e. MgO,Al^2O^3 (Spinell), — MgO,Fe^2O^3 (Pleonast), — ZnO,Al^2O^3 (Gahnit), — ZnO,Fe^2O^3 (Franklinit), — FeO,Fe^2O^3 (Magneteisen). ABICH.

f. BaO,NO^5, — SrO,NO^5, — PbO,NO^5, und, nach BERZELIUS, PbO,NO^3.

g. $NH^4Cl,PtCl^2$, — $NH^4Cl,IrCl^2$, — $KCl,PtCl^2$, — $KCl,IrCl^2$ — $KCl,OsCl^2$. BERZELIUS.

h. $NH^4O,Al^2O^3,4SO^3,24Aq.$ — $NH^4O,Cr^2O^3,4SO^3,24Aq.$ — $NH^4O,Mn^2O^3,4SO^3,24Aq.$ — $NH^4O,Fe^2O^3,4SO^4,24Aq.$ — $KO,Al^2O^3,4SO^3,24Aq.$ — $KO,Cr^2O^3,4SO^3,24Aq.$ — $KO,Mn^2O^3,4SO^3,24Aq.$ — $KO,Fe^2O^3,4SO^3,24Aq.$ — $NaO,Al^2O^4,4SO^3,24Aq.$ Mt.

i. $KO,Al^2O^3,4SiO^2$ (Leucit).

k. $NaO,Al^2O^3,4SiO^2,2Aq$ (Analcim).

2) In Pentagonal-Dodekaedern: FeS^2 (Schwefelkies). — Co^2As,S^2 (Kobaltglanz).

Viergliedriges System.

3) CaO,WO^3, — PbO,WO^3, — PbO,MoO^3, LEVY (*Pogg.* 8, 513), — PbO,CrO^3, JOHNSTON.

4) $NiO,SO^3 7Aq.$ — $NiO,SeO^3,7Aq.$ — $ZnO,SeO^3,7Aq.$ Mt.

5) $NH^4O,2HO,PO^5$, — $NH^4O,2HO,AsO^5$, — $KO,2HO,PO^5$, — $KO,2HO,AsO^5$. Mt.

6) $3CuO,2Ur^2O^3,3PO^5,24Aq.$ — $3CaO,2Ur^2O^3,3PO^5,24Aq.$

7) $2NH^3,AgO,SO^3,$ — $2NH^3,AgO,SeO^3,$ — $2NH^3,AgO,CrO^3.$ Mt.

8) a. $CuFeS^2$ (Kupferkies). — b. Mn^2O^3 (Braunit) Kobell.

9) TiO^2 (Rutil), — SnO^2 (Zinnstein).

10) a. TiO^2 (Anatas).

b. $KO,8CaO,15SiO^2,16Aq.$ [?] (Apophyllit) Kobell.

11) a. $2ZrO,SiO^2$ (Zirkon).

b. $3CaO,2Al^2O^3,5SiO^2$ [?] (Wernerit). Breithaupt.

2 und 2gliedriges System.

12) Schwefel. — Iod.

13) $AsO^3,$ — SbO^3 Wöhler.

14) a. FeS^2 (Strahlkies). — b. Fe^2AsS^2 (Arsenikkies).

15) a. Mn^2O^3,HO (Manganit).

b. $2CaO,Al^2O^3,3SiO^2,Aq.$ [?] (Prehnit). Kobell.

16) a. CaO,CO^2 (Arragonit), — $BaO,CO^2,$ — $SrO,CO^2,$ — $PbO,CO^2.$

b. $KO,NO^5.$

17) a. $BaO,SO^3,$ — $SrO,SO^3,$ — $PbO,SO^3.$ Mt.

b. $NH^4O,ClO^7,$ — $NH^4O,Mn^2O^7,$ — $KO,ClO^7,$ — $KO,Mn^2O^7.$ Mt.

18) a. $NaO,SO^3,$ — $NaO,SeO^3,$ — $AgO,SO^3,$ — AgO,SeO^3 (*fig.* 59). Mt.

b. $BaO,Mn^2O^7.$ Mt.

19) a. $KO,SO^3,$ — $KO,SeO^3,$ — $KO,CrO^3,$ — KO,MnO^3 (*fig.* 76). Mt.

b. $NH^4O,SO^3,Aq.$ Mt.

20) a. $MgO,SO^3,7Aq.$ — $ZnO,SO^3,7Aq.$ — $NiO,SO^3,7Aq.$ — $MgO,SeO^3,7Aq.$ — $ZnO,SeO^3,7Aq.$ (*fig.* 71, 72, 73). Mt.

b. $SbS^3.$ Kobell.

21) $NaO,PO^5,4Aq.$ — $NaO,AsO^5,4Aq.$ (*fig.* 64). Mt.

22) $2MnO,SiO^2$ (Chrysolith), — $2MnO,SiO^2.$ Berthier.

23) $NaO, Al^2O^3, 3SiO^2, 2Aq.$ (Natrolith), — $CaO, Al^2O^3, 3SiO^2, 3Aq.$ (Skolezit).

24) $BaO,C^4H^3O^3,3Aq.$ (essigsaurer Baryt), — $PbO,C^4H^3O^3,3Aq.$ (Bleizucker). (*fig.* 60). Mt.

25) $K^3Fe^2Cy^6,$ — $K^3Co^2Cy^6.$

2 und 1gliedriges System.

26) a. Schwefel.

b. $KO,2SO^3,HO,$ — $KO,2SeO^3,HO.$ Mt.

27) FeO,TaO^3 (Tantalit), — FeO,WO^3 (Wolfram). Breithaupt.

28) $CaO,SO^3,2Aq.$ — $CaO,SeO^3,2Aq.$ Mt. — $FeO,SO^3,2Aq.$ Graham.

29) $FeO,SO^3,6Aq.$ — $CoO,SO^3,6Aq.$ — $MnO,SO^3,6Aq.$ — $CoO,SeO^3,6Aq.$ — Gemische von FeO,SO^3 mit CuO,SO^3, oder mit ZnO,SO^3, desgl. von CuO,SO^3 mit ZnO,SO^3, oder mit NiO,SO^3, oder mit MgO,SO^3, desgl. von MnO,SO^3 mit MgO,SO^3 oder mit ZnO,SO^3, immer in Verbindung mit 6 At. Wasser (*fig.* 111). Mt.

30) $MgO,SO^3,7Aq.$ — $ZnO,SO^3,7Aq.$ — $CoO,SO^3,7Aq.$ — $NiO,SO^3,7Aq.$ — $MgO,SeO^3,7Aq.$ — $CoO,SeO^3,7Aq.$ Mt.

31) $NaO, SO^3, 10$ Aq. — $NaO, SeO^3, 10$ Aq. — $NaO, CrO^3, 10$ Aq. (*fig.* 118, 119). Mt.

32) $2NH^4O,PO^5,HO,$ — $2NH^4O,AsO^5,HO$ (*fig.* 93, 94, 95). Mt.

33) $2NaO,PO^5,25Aq$. — $2NaO,AsO^5,25Aq$. (*fig.* 96 — 100). Mt.

34) a. $NaO,2BO^3,10Aq$. (Borax).

b. $CaO,MgO,2SiO^2$ (Augit), — $NaO,2FeO,4SiO^2$ [?] (Achmit). KOBELL.

35) $3BeO,2Al^2O^3,5SiO^2$ [?] (Euklas), — $3CaO,2Al^2O^3,5SiO^2$ [?] (Zoisit). BROOKE.

1 und 1 gliedriges System.

36) $MnO, SO^3, 4Aq$, — $MnO, SeO^3, 4Aq$, — $ZnO, SeO^3, 4Aq$, — $CoO, SeO^3, 4Aq$. Mt.

37) $CuO, SO^3, 5Aq$, — $CuO, SeO^3, 5Aq$, — $MnO, SO^3, 5Aq$. (*fig.* 121, 122, 123). Mt.

38) a. $NaO, 3CaO, 4Al^2O^3, 12SO^2$ (Labrador).

b. $MgO, 3CaO, 4Al^2O^3, 8SiO^2$ (Anorthit).

6 gliedriges System.

39) $3AgS, AsS^3$ (lichtes Rothgiltigerz), — $3AgS, SbS^3$ (dunkles Rothgiltigerz).

40) a. CaO, CO^2 (Kalkspath), — MgO, CO^2, — $CaO, CO^2 + MgO, CO^2$, — MnO, CO^2, — ZnO, CO^2, — FeO, CO^2. (*fig.* 141 u. f.)

b. NaO, NO^5, — KO, NO^5. Frankenheim.

41) a. SiO^2 (Quarz). — b. $CaO, Al^2O^3, 4SiO^2, 6Aq$ (Chabasit).

42) Al^2O^3 (Corund), — Fe^2O^3, — Cr^2O^3, — $FeTiO^3$ (Ilmenit).

43) As, — Sb, — Te. BREITHAUPT. — Auch krystallisirt nach BREITHAUPT das Zinn und nach NÖGGERATH das Zink in regulären 6 seitigen Säulen.

44) $SrO, S^2O^5, 4Aq$, — $CaO, S^2O^5, 4Aq$, — $PbO, S^2O^5, 4Aq$. HEEREN.

45) $CaCl, 9CaO, 3PO^5$ (Apatit), — $PbCl, 9PbO, 3PO^5$ (Grünbleierz), $PbCl, 9PbO, 3AsO^5$

46) Mohsit und Eudialyt. BROOKE.

47) a. CdS, — NiS, — Fe^8S^9. — b. Ni^2As (Kupfernickel), — Ni^2SbS^2 (Nickelantimonglanz). — c. $IrOs$. BREITHAUPT.

48) HO und ZnO krystallisiren in regulär 6seitigen Säulen, doch ist ihr Isomorphismus durch Bestimmung der Winkelverhältnisse noch nicht dargethan.

Aus diesen bis jetzt ausgemittelten Thatsachen lässt sich die Isomorphie folgender einfachen und zusammengesetzten Stoffe entnehmen:

Kohlenstoff, Phosphor, Kalium, Titan, Wismuth, Cadmium, Blei, Eisen, Kupfer, Silber und Gold? (1,a). Die Isomorphie von Titan und Eisen wird sicherer erwiesen durch (42), sofern Fe^2O^3 und $FeTiO^3$ gleich krystallisiren, und die von Fe und Co durch (25).

Kalium, Natrium, Lithium, Calcium, Zink, Blei, Silber? (1,b)

Sauerstoff, Schwefel, Chlor? (1,c).

Arsenik, Antimon und Tellur (1,d, 13, 39, 43).

Platin, Iridium und Osmium (1,g).

1 Atom Arsenik vertritt vielleicht 2 Atome Schwefel, sofern gleich krystallisirt sind Fe^2S^4 und Co^2As, S^2 (2); desgleichen Fe^2S^4 und $Fe^2As S^2$ (14),

Kalium und Ammonium, NH^4 (1, b und g — 17, b).

KO und NH^4O; desgleichen unter gewissen Umständen auch NaO (1,h, — 5). Dagegen hätte man nach (19) anzunehmen, $NH^4O + HO$ vertrete KO.

NaO und AgO (18,a). Wie KO im Alaun (1,h) isomorph ist mit NaO, so kann es auch in der Verbindung mit NO^5 unter gewissen

Umständen in denselben stumpfen Rhomboedern anschiefsen, wie NaO, NO^5 (41), so dass in dem einen ihrer Zustände als isomorph betrachtet werden dürfen: NH^4O, KO, NaO und AgO.

MgO, MnO, ZnO, FeO, CoO, NiO, CuO sind in ihren Verbindungen mit Kohlensäure, Schwefelsäure und Selensäure ausgemacht isomorph (1, e, — 4, — 20, — 22, — 29, — 30, — 36); ihnen schliefst sich in dem einen seiner dimorphen Zustände auch der Kalk, CaO, an (6, — 40).

PbO, BaO, SrO und CaO, in dem einen seiner Zustände sind isomorph (1, f, — 3, — 16, — 17, — 24, — 44, — 45).

Nach (35) ist, wofern die Formeln richtig sind, BeO isomorph mit CaO. — Nach (23) wäre zu vermuthen, NaO könne durch CaO, HO vertreten werden.

Al^2O^3, Cr^2O^3 und Fe^2O^3 sind für sich isomorph (42) und, gleich Mn^2O^3, in den Verbindungen (1, e, — 1, h).

TiO^2 und SnO^2 für sich (9), während Ti und Sn verschieden krystallisiren.

WO^3 ist in Verbindungen isomorph mit MoO^3 und CrO^3 (3) und mit TaO^3 (27).

SO^3 ist in Verbindungen isomorph mit SeO^3, CrO^3 und MnO^3 (4, — 7, — 18, a, — 19, — 20, — 26, b, — 28, — 29, — 30, — 36, — 37). So scheint mittelst CrO^3 zu einer Reihe verbunden zu werden WO^3, MoO^3, CrO^3, MnO^3, SeO^3 und SO^3.

PO^5 und AsO^5 sind isomorph in Verbindungen (5, — 21, — 32, — 33, — 35).

ClO^7 ist in Verbindungen isomorph mit Mn^2O^7 (17,6).

Bei den folgenden gleichgestalteten Verbindungen ist jedoch die chemische Natur von so verschiedener Art, dass sich die Gleichheit der Gestalt nicht wohl von einer Ersetzung eines Bestandtheils durch einen andern ableiten lässt:

PbO, NO^3 und PbO, NO^5 (1,f) dieselbe Form, auch bei 2 Atom Sauerstoff mehr.

Leucit und Analcim hat dieselbe Zusammensetzung (1,i), aber letzterer hält noch 2 Atome Wasser.

Kupferkies, $CuFeS^2$, und Braunit, Mn^2O^3 (8). Man müsste annehmen, dass 3 Atome Sauerstoff 2 Atome Schwefel vertreten.

Anatas und Apophyllit (10). — Zirkon und Wernerit (11) — Manganit und Prehnit (15). Alle von unvereinbarer stöchiometrischer Natur.

Arragonit, CaO, CO^2, und Salpeter, KO, NO^5 (16).

BaO, SO^3 einerseits und KO, ClO^7 und KO, $2MnO^7$ andrerseits (17).

NaO, SO^3 und BaO, Mn^2O^7 (18).

SbS^3 und MgO, SO^3, 7Aq (20). — S und KO, $2SO^3$, HO (26). — Borax, NaO, $2BO^3$, 10Aq und Augit, CuO, MgO, $2SiO^2$ (34). — Labrador und Anorthit (38).

Endlich haben unvereinbare Zusammensetzungen: CaO, CO^2 (Kalkspath) und NaO, NO^5 (40). — Quarz und Chabasit (41). — Mohsit und Eudialyt.

Es sind Versuche gemacht worden, durch Abänderung des angenommenen Atomgewichts einige dieser Fälle mit der Lehre vom Isomorphismus in Einklang zu bringen. Der folgende Fall ist einer der merkwürdigsten: CaO, CO^2 als Arragonit ist gleichgeformt mit dem Salpeter (KO, NO^5), wie er gewöhnlich krystallisirt (16); CaO, CO^2 als Kalkspath mit KO, NO^5, wie es bisweilen erhalten wird s. u. und mit NaO, NO^5, wie es immer anschiefst. Also zeigt sich CaO, CO^2 in seinen beiden Zuständen gleich geformt mit KO, NO^5 in dessen beiden Zuständen. Graf Schaffgotsch halbirt daher das Atomgewicht des Kaliums und des Stick-

stoffes; dann ist der Salpeter $KO^{\frac{1}{2}}$, $NO^{2\frac{1}{2}} = KNO^3$. Dieses stimmt überein mit $CaO, CO^2 = Ca\,CO^3$; in beiden Verbindungen sind 3 Atom Sauerstoff mit 1 Atom Metall und 1 Atom Kohlenstoff oder Stickstoff verbunden. Diese Halbirung des Atomgewichts des Kaliums führt die des Ammoniums (NH^4), Natriums, Silbers und Goldes mit sich, weil das Kali isomorph ist mit Ammoniumoxyd (NH^4O), und Natron und dieses mit Silberoxyd und weil das Silber, mit den verschiedensten Mengen Gold verbunden, immer in derselben Form (des regulären Systems) anschiefst, was auf eine Isomorphie beider Metalle hindeutet. Die Halbirung des Atomgewichts des Silbers hatte bereits H. Rose desshalb vorgeschlagen, weil in den Fahlerzen 1 Atom Silber 2 Atome Kupfer vertritt, und weil die Krystallform sowohl von AgS, als von Cu^2S zum regulären Systeme gehört. Nach dieser Ansicht würde das Atomgewicht von N, H, K, Na, Ag und Au auf die Hälfte zu setzen sein. Das Kali wäre K^2O, das Natron Na^2O, das Silberoxyd Ag^2O, und das Silberoxydul Ag^4O. Durch die Halbirung des Atomgewichts des Kaliums und des Chlors würde auch die gleiche Gestalt von KO, ClO^7 und von BaO, SO^3 ihre Erklärung finden (17), denn man hätte $KClO^4$ und $BaSO^4$.

Umgekehrt verdoppelt Clarke, um die Zusammensetzung von NaO, SO^3 und AgO, SO^3 mit der von BaO, Mn^2O^7 (18) zu vereinbaren, das Atomgewicht des Natriums und des Silbers. So erhält er $NaO^2, 2SO^3 = Na\,S^2O^8$ desgl. $AgO^2, 2SO^3 = Ag, S^2O^8$, und diese Formel kommt überein mit $BaO, Mn^2O^7 = Ba\;Mn^2O^8$. Da aber mit dem Atomgewicht des Natriums auch das des Kaliums verdoppelt werden muss, so wird durch diese Hypothese die Erklärung des Falles (18) um so unmöglicher.

In Bezug auf diese Versuche ist der neueren Ansicht Johnston's (der früher dieselbe Hypothese versuchte, wie Gr. Schaffgotsch) beizutreten, nach welcher sich viele Formeln gleichgestalteter Körper auf keine Weise mit einander in Einklang bringen lassen, andere nur durch Hypothesen, die sich zum Theil widersprechen und durch welche die Einfachheit der chemischen Formeln bedeutend gestört werden würde. Wenn gleiche Formeln häufig gleiche Gestalten bedingen, so folgt daraus noch nicht, dass gleiche Gestalten nicht auch mit ungleichen Formeln bestehen können. Es gibt vielleicht ein höheres Gesetz, welches diese Fälle aufklärt; seine Entdeckung würde der Lehre von der Isomorphie eine neue Gestalt ertheilen.

Kopp und Schröder haben darauf aufmerksam gemacht, dass isomorphe Substanzen ähnliche Atomvolume (und also auch ähnliche Atomzahlen) besitzen. Bei den einfachen Stoffen, Tabelle S. 56, finden sich theilweise Annäherungen; z. B. Ni, Mn, Co und Fe; W und Mo; J, Br und Cl. Aber die Atomzahlen von Sb und As, von Na und K, von Mn, Cr, S und Se, die wenigstens in ihren Säuren isomorph sind, weichen bedeutend ab. Nach der Tabelle S. 70 zeigen ähnliche Atomzahlen: $Al^2\,O^3$, Cr^2O^3 und Fe^2O^3; TiO^2 und SnO^2; WO^3 und MoO^3; AsO^3 und SbO^3; AsO^5 und SbO^5; mehrere trockne kohlensaure, schwefelsaure und salpetersaure Salze (auch nicht isomorphe); mehrere isomorphe gewässerte schwefelsaure Salze. Doch kommen auch Ausnahmen vor, z. B. bei KO, SO^3 und KO, CrO^3; bei KCl, NaCl und AgCl; und die entfernte Uebereinstimmung, welche die Atomzahlen der zuerst genannten Verbindungen zeigen, ist schon daraus einigermafsen erklärlich, dass bei gleicher Formel das Atomgewicht ziemlich gleich wird, und dann, in ein ähnliches specifisches Gewicht dividirt, einen ziemlich gleichen Quotienten liefern muss. Andrerseits hat es Kopp wahrscheinlich gemacht, dass die kleinen Winkelunterschiede an den Kanten des stumpfen Rhomboeders des Kalkspathes und der damit isomorphen kohlensauren Salze mit der verschiedenen Gröfse der Atomvolume dieser Späthe in einem einfachen Verhältnisse stehen.

Ueber Isomorphie s. d. S. 32 citirten Abhandlungen von Mitscherlich, Beudant, Wollaston, Hauy und Marx; ferner: von Kobell (*Schw.* 64, 411). Breithaupt (*J. pr. Ch.* 4, 249 und *Pogg.* 51, 510). — Persoz

(*Ann. Chim. Phys.* 60, 119; auch *Ann. Pharm.* 18, 241). — Brooke (*Phil. Mag. J.* 12, 406). — Johnston (*Phil. Mag. J.* 12, 325 u. 480; 13, 405). — Graf Franz Schaffgotsch (*Pogg.* 48, 335).

d. Wärmeverhältnisse.

Schmelzbarkeit. Die Verbindungen sind meistens leichter schmelzbar, als ihre Bestandtheile. Kein Metallgemisch ist strengflüssiger, als jedes der darin enthaltenen Metalle, aber mehrere sind leichter schmelzbar, als jeder metallische Bestandtheil für sich. Eben so werden die Erden durch ihre Verbindung leichter schmelzbar. — Das Platinnickel besitzt die Schmelzbarkeit des Kupfers; die Legirungen von Blei und Zinn, von Blei und Wismuth u. s. w. schmelzen leichter, als jedes Metall für sich. Das Eisen wird durch seine Verbindung mit dem unschmelzbaren Kohlenstoff (im Stahl und Gusseisen) leichter schmelzbar, als es für sich ist. Weder die Kieselerde ist für sich im Essenfeuer schmelzbar, noch der Baryt, Strontian und Kalk, die Bittererde, die Alaunerde u. s. w., wohl aber die Verbindung der Kieselerde mit einem dieser Körper.

Manche Schwefelmetalle dagegen sind strengflüssiger, als ihre Bestandtheile z. B. KS, ZnS, SnS, HgS; andere sind strengflüssiger, als der Schwefel, aber leichtflüssiger als das Metall, z. B. FeS, AgS; keines ist leichtflüssiger als der Schwefel.

Warum die Schmelzbarkeit der Verbindungen bald zwischen der ihrer Bestandtheile liegt, bald unter ihr, bald, wiewohl nur selten, über ihr, ist bis jetzt nicht erklärt.

Flüchtigkeit. 1) Meistens liegt die Elasticität der Verbindung unter der eines jeden ihrer Bestandtheile. — Man kann aus 2 Gasen eine starre oder tropfbare Verbindung erzeugen, aber aus starren oder tropfbaren Stoffen keine permanent gasförmige (S. 82). Der Phosphorstickstoff hält bei abgehaltener Luft die Weifsglühhitze ohne Zersetzung und Verflüchtigung, ja selbst ohne Schmelzung aus.

2) Häufig liegt die Flüchtigkeit in der Mitte; der flüchtigere Stoff theilt dem fixeren von seiner Flüchtigkeit mit. Der Kohlenstoff wird durch seine Verbindung mit Sauerstoff, Wasserstoff oder Stickstoff, der Schwefel durch seine Verbindung mit Sauerstoff oder Wasserstoff, das Selen, Iod, Brom, Arsenik, Antimon und der Phosphor durch ihre Verbindung mit Wasserstoff gasförmig; doch sind diese gasförmigen Verbindungen weniger permanent, als das reine Sauerstoffgas, Wasserstoffgas oder Stickgas; denn die meisten lassen sich durch verstärkten äufsern Druck tropfbar machen. — Blei, Silber, Eisen u. s. w. werden durch ihre Verbindung mit Chlor bei gelinder Glühhitze verdampfbar.

3) Sehr selten ist die Verbindung flüchtiger, als jeder ihrer Bestandtheile. — Das auffallendste Beispiel liefert der schon bei 46° siedende Schwefelkohlenstoff.

Auch für diese Verhältnisse ist kein Gesetz aufgefunden; nur so viel lässt sich sagen, dass eine Verbindung bei gleicher Natur der Bestandtheile gewöhnlich um so weniger flüchtig ist, je mehr Atome in ihr zusammengesetztes Atom eingehen. Die schweflige Säure, SO^2, ist gasförmig, die Schwefelsäure, SO^3 ist fest; letztere enthält gerade mehr vom flüchtigern Princip, dem Sauerstoff, aber im Ganzen 4 Atome, die schweflige Säure nur 3. 1 Atom Stickstoff bildet mit 1 und 2 Atomen Sauerstoff

gasförmige, mit 3 und 4 Atomen tropfbare Verbindungen. Das Cyan, C^2N, ist gasförmig, das Mellon, C^6N^4, ist fest, wiewohl es mehr vom flüchtigern Princip enthält. In andern Fällen trägt die Flüchtigkeit des einen Bestandtheiles über die gröfsere Atomzahl den Sieg davon; so ist Fe^2Cl^3 flüchtiger als FeCl, wiewohl ersteres 5, letzteres nur 2 At. hält.

Ueber die *Wärmecapacität der Verbindungen s. Wärme.*

e. Lichtverhältnisse.

Durchsichtigkeit. Eine chemische Verbindung ist entweder durchsichtig oder nicht; im ersteren Falle lässt sie das Licht, wenn gleich oft gefärbt, doch immer klar hindurch, weil die chemisch vereinigten Stoffe als Ganzes die Brechung des Lichtes bewirken; Trübigkeit zeigt immer mechanische Mengung an. Zwei durchsichtige Stoffe geben immer eine durchsichtige Verbindung, zwei undurchsichtige eine undurchsichtige; die Verbindungen eines durchsichtigen Stoffes mit einem undurchsichtigen sind theils durchsichtig, theils nicht. — Der Sauerstoff bildet mit den Metallen theils durchsichtige Verbindungen, wie Alkalien, Erden, Zinkoxyd, Antimonoxyd, arsenige Säure, theils undurchsichtige, wie Braunstein, Magneteisen; die Verbindungen des Schwefels mit Kalium, Zink, Arsenik und Quecksilber sind durchsichtig, die mit Antimon, Eisen, Kupfer und Silber undurchsichtig. Dagegen scheinen alle Fluor-, Chlor-, Brom- und Iod-Metalle durchsichtig zu sein. Hiernach hätten Fluor, Chlor, Brom und Iod am meisten Tendenz zur Durchsichtigkeit; der Sauerstoff scheint eine gröfsere zu haben, als der Schwefel, da z. B. die Verbindungen des Antimons, Tellurs und Wismuths mit Sauerstoff durchsichtig sind, und die mit Schwefel undurchsichtig. Die Alkalimetalle und das Arsenik scheinen unter allen Metallen am wenigsten auf Undurchsichtigkeit der Verbindungen hinzuwirken, denn alle ihre Verbindungen mit durchsichtigen Stoffen sind durchsichtig.

Lichtbrechung. Bei den gasförmigen Verbindungen beträgt die lichtbrechende Kraft bald mehr, bald weniger, als sich durch Berechnung der lichtbrechenden Kraft der gasförmigen Bestandtheile als das Mittel ergibt.

Dies zeigt folgende Tabelle von Dulong (*Bullet. philomat.* 1825, 132), die zugleich die lichtbrechende Kraft einiger einfachen Gase enthält. Spalte A nennt die Gase. — Spalte B gibt die durch Beobachtung gefundene lichtbrechende Kraft an, die der Luft gleich 1 gesetzt. — Spalte C die brechende Kraft, welche die zusammengesetzten Gase nach der Berechnung zeigen sollten, wenn sie das Mittel von der der Bestandtheile betrüge. — Spalte D ihr spec. Gewicht. — In Spalte E ist noch das specifische Brechungsvermögen zugefügt, welches durch Division der beobachteten lichtbrechenden Kraft mit dem specifischen Gewicht erhalten wird.

A	B	C	D	E
Luft	1,000		1,0000	
Sauerstoffgas	0,924		1,1093	0,83
Wasserstoffgas	0,470		0,0693	6,79
Chlorgas	2,623		2,4543	1,06
Stickgas	1,020		0,9706	1,05
Kohlenoxydgas	1,157		0,9706	1,21
Kohlensaures Gas	1,526	1,619	1,5252	1,00

A	B	C	D	E
Schwefligsaures Gas	2,260		2,2185	1,02
Hydrothiongas	2,187		1,1786	1,85
Schwefelkohlenstoffdampf	5,179		2,6315	1,97
Hydrochlorgas	1,527	1,547	1,2618	1,21
Phosgengas	3,936	3,784	3,4249	1,15
Stickoxydulgas	1,710	1,482	1,5252	1,12
Stickoxydgas	1,030	0,972	1,0399	0,99
Ammoniakgas	1,309	1,216	0,5893	2,22
Oelbildendes Gas	2,302		0,9706	2,36
Sumpfgas	1,504		0,5546	2,71
Cyangas	2,832		1,8026	1,57
Blausäuredampf	1,531	1,651	0,9359	1,63
Weingeistdampf	2,220		1,5946	1,39
Aetherdampf	5,280		2,5652	2,05
Salz-Naphthadampf	3,720	3,829	2,2322	1,67

Dulong schliefst aus diesen Zahlen, dass, wenn die Verbindung saurer Natur ist, ihre lichtbrechende Kraft unter dem berechneten Mittel steht, wenn sie alkalischer oder neutraler Natur ist, über demselben; jedoch macht die Salznaphtha eine Ausnahme. — Nimmt man an, dass die Brechungskraft der Stoffe um so gröfser ist, je gröfser ihre Dichtigkeit und Verbrennlichkeit, so muss letztere gefunden werden können durch Division der Brechungskraft mit dem spec. Gewichte. Die in Spalte E enthaltenen Quotienten entsprechen in der Hauptsache dieser Ansicht; der Wasserstoff hat die gröfste Brechungskraft, und der den brennbaren Stoffen am meisten entgegengesetzte Sauerstoff die kleinste. Auch die übrigen Zahlen stimmen; nur sollte die Brechungskraft des Schwefelkohlenstoffs geringer sein, als die des Hydrothions, da ersterer 2 At. des minder brennbaren Schwefels auf 1 At. Kohlenstoff, letzteres eine gleiche Atomzahl S und H enthält; auch sollte die des Stickoxydulgases geringer sein, als die des Stickgases, da der Stickstoff durch seine Verbindung mit dem Sauerstoff an lichtbrechender Kraft verlieren mufs.

Beim Uebergang einiger Verbindungen aus dem elastischen in den tropfbaren Zustand nimmt ihre lichtbrechende Kraft in gröfserem Verhältnisse zu, als ihre Dichte, wie zuerst Arago u. Petit fanden. Die absolute Brechungskraft der tropfbaren schwefligen Säure sollte nach der Berechung aus dem Gase 0,661 betragen, sie beträgt aber nach de la Rive (*Ann. Chim. Phys.* 40, 410, Ausz. *Pogg.* 15, 528) 0,78; die des tropfbaren Ammoniaks sollte nach der Berechnung aus dem Gase 0,725, und die des Hydrothions nach der Berechnung aus dem Gase 0,767 betragen; aber nach Faraday liegt sie bei beiden noch über der des Wassers, welche = 0,784 ist.

Farbe. Farblose Stoffe erzeugen meistens farblose Verbindungen; doch liefert der farblose Stickstoff mit dem farblosen Sauerstoff die blaue salpetrige Säure und die rothgelbe Untersalpetersäure, und im organischen Reiche sehen wir aus Kohlenstoff (der wenigstens im Diamant farblos erscheint) Wasserstoff, Sauerstoff und zum Theil Stickstoff mannigfach gefärbte Verbindungen hervorgebracht. Gefärbte Stoffe, wie Schwefel, Selen, Iod und Metalle liefern unter einander meistens gefärbte Verbindungen, doch sind Iodkalium, Chlorblei, Chlorsilber u. s. w. farblos. Farblose Stoffe bilden mit gefärbten theils farblose, theils gefärbte Verbindungen; so sind die des Sauerstoffs mit Schwefel, Selen, Iod, Brom,

Chlor und den meisten leichten Metallen weifs, die mit den schweren gefärbt. Es lässt sich bis jetzt aus der Farbe der Bestandtheile nicht im Voraus bestimmen, welche Farbe die Verbindung haben wird; diese ist von der der Bestandtheile oft sehr verschieden. — Das rothe Kupfer bildet mit dem farblosen Sauerstoff ein braunschwarzes Oxyd, dieses mit der farblosen Schwefelsäure ein weifses Salz, dieses mit dem farblosen Wasser die blauen Krystalle des Kupfervitriols. Das graue Chrom erzeugt mit weniger Sauerstoff das grüne Oxyd, welches mit verschiedenen farblosen Säuren theils grüne, theils violette Salze bildet, und mit mehr Sauerstoff liefert das Chrom die gelbrothe Chromsäure, deren Verbindungen mit den Salzbasen theils gelb, theils roth erscheinen. —

Das Gesetz von Persoz (*Ann. Chim Phys.* 60, 127, auch *Ann. Pharm.* 18, 256), nach welchem, wenn das höhere Metalloxyd weifs oder blass gefärbt ist, das niedere blau oder dunkel erscheint, und wenn das höhere eine dunkle Farbe hat, dem niedern eine weifse oder blasse Farbe zukomme, bestätigt sich zwar bei Cerium, Titan, Tantal, Scheel, Molybdän und Mangan, aber nicht bei Arsenik, Antimon und Tellur, deren beide Oxyde weifs oder hell sind, und nicht bei Kupfer, Silber, Gold, Platin u. s. w. deren beide Oxyde dunkel gefärbt sind.

f. Chemische und physiologische Verhältnisse.

Eine chemische Verbindung zeigt meistens ganz andere Affinitäten als ihre Bestandtheile, und ganz andere Wirkungen auf den lebenden thierischen Körper. Bald werden durch die Verbindung der Stoffe auffallende chemische und physiologische Verhältnisse hervorgerufen, bald werden solche, wenn sie den Bestandtheilen zukommen, durch die Verbindung aufgehoben.

Weder Schwefel noch Sauerstoff zeigen Affinität gegen die meisten Salzbasen, dagegen die aus ihnen gebildete Schwefelsäure sehr starke. Beide Stoffe für sich röthen nicht die blaue Farbe des Lackmus, wie dieses die Schwefelsäure thut. Auch sind sie geschmacklos und ohne ätzende Wirkung, während die Schwefelsäure sauer schmeckt und ätzend wirkt. So bildet der für sich in jeder Beziehung höchst indifferente Stickstoff mit Sauerstoff die ätzende Salpetersäure, mit Wasserstoff das scharfe alkalische Ammoniak, und mit Kohlenstoff und Wasserstoff die narkotische Blausäure. Die giftige Wirkung vieler Metalle zeigt sich vorzüglich erst, wenn sie mit Sauerstoff, Chlor und ähnlichen Stoffen verbunden sind. Werden diese Eigenschaften erst durch die Verbindung hervorgebracht, oder liegen sie bereits in den Elementen versteckt, und kommmen erst in verschiedenen Verbindungen zum Vorschein?

Persoz (*Ann. Chim. Phys.* 60, 127, auch *Ann. Pharm.* 18, 255) hat folgende 2 Gesetze sufgestellt: 1) Alle Stoffe, welche mit Chlor eine unter dem Siedpuncte des Quecksilbers verdampfbare Verbindung liefern, erzeugen mit Sauerstofl Säuren, nämlich Wasserstoff [?], Kohlenstoff, Boron, Phosphor, Schwefel, Selen, Brom, Iod, Stickstoff, Silicium, Titan, Scheel, Vanad, Chrom, Uran, Mangan, Arsenik, Antimon, Zinn, Osmium. — Dieses Gesetz möchte nur beim Quecksilber eine Ausnahme erleiden, welches keine Säure liefert, und doch weniger flüchtig ist, als das Einfachchlorquecksilber. — 2) Alle Verbindungen, welche 1, 3, 5 oder 7 At. Sauerstoff enthalten, sind theils Salzbasen, theils Säuren; die Verbindungen mit 2 oder 4 At. Sauerstoff sind bis auf wenige Ausnahmen, welche unter gewissen Voraussetzungen verschwinden, weder basisch noch sauer. Ausnahmen sind; CO, welches weder basisch noch sauer ist, MoO^2, VO^2 und PtO^2, welche

Salzbasen sind, und CO^2, SO^2, SeO^2, TiO^2, SnO^2 und TeO^2, welche Säuren sind. Die Art, wie PERSOZ mehrere dieser Ausnahmen zu beseitigen sucht, erscheint gewagt. Jedenfalls bleibt es richtig, dass bei Weitem die Mehrzahl der Salzbasen und Säuren eine unpaare Zahl von Sauerstoffatomen enthält.

Der Fall, dass ausgezeichnete chemische und physiologische Eigenschaften der Bestandtheile durch deren Verbindung aufgehoben werden, kommt vorzüglich bei der Verbindung der Säuren mit den Salzbasen vor, und wird unter dem Namen der *Neutralisation* begriffen. Indem sich eine Säure mit einer Salzbasis nach einem bestimmten Verhältnisse vereinigt, so heben sich die entgegengesetzten Eigenschaften dieser Stoffe wechselseitig auf, und es entsteht eine mehr oder weniger indifferente Verbindung. Die Salzsäure z. B. riecht und schmeckt sehr sauer, und röthet Lackmus; das Ammoniak riecht und schmeckt stechend alkalisch, stellt die blaue Farbe des durch Säure gerötheten Lackmus wieder her, röthet Curcuma und grünt Veilchensaft, welche Farbenveränderungen durch Säuren wieder aufgehoben werden können; beide Stoffe wirken im concentrirten Zustande ätzend auf den thierischen Körper, jedoch auf verschiedene Weise, und können desshalb nur in kleiner Menge und in verdünnter Gestalt ohne Schaden verschluckt werden. Bringt man nun wässrige Salzsäure und wässriges Ammoniak in richtigem Verhältnisse zusammen, wie dieses durch Prüfung des Gemisches mit Lackmus- und Curcuma-Papier gefunden wird, so erhält man ein ganz neutrales Gemisch, eine Auflösung des Salmiaks in Wasser, welches weder Lackmus noch Curcuma röthet, weder sauer noch alkalisch riecht und schmeckt, sondern geruchlos und von salzigem Geschmack ist, und welches nicht ätzend wirkt, und in gröfserer Menge verschluckt werden kann. Es haben sich also die 2 Stoffe sowohl in chemischer als in physiologischer Hinsicht *neutralisirt,* es ist eine *neutrale Verbindung* gebildet, es ist *Neutralität, chemisches Gleichgewicht, chemische Indifferenz* eingetreten, und das Verhältniss, bei welchem diese wechselseitige Aufhebung der entgegengesetzten Eigenschaften am vollständigsten eingetreten ist, wird der *Neutralisitionspunct* genannt. Es ist gerade 1 Atom Salzsäure nöthig, um 1 At. Ammoniak zu neutralisiren. Würde zu diesem neutralen Gemisch etwas Salzsäure mehr gefügt, so würden ihre Eigenschaften wieder durch sauern Geschmack und Lackmusröthung erkennbar sein, sie würde *vorwalten, vorschlagen,* oder im *Ueberschufs* vorhanden sein, oder es würde das Ammoniak mit Salzsäure *übersättigt* sein; und eben so, nur umgekehrt, beim Zusatz von etwas Ammoniak zum neutralen Gemisch.

Anhang zur Lehre von der Qualitätsänderung der Stoffe in ihren Verbindungen.

Obgleich die Eigenschaften einer Verbindung wesentlich von ihren Bestandtheilen und dem Verhältnisse, wonach dieselben zusammentreten, abhängen, so haben doch die neuern Erfahrungen gezeigt, dass noch andere Umstände hierauf einfliefsen, und dass Verbindungen exsistiren können, aus denselben Bestandtheilen, genau nach demselben Verhältnisse, zusammengesetzt, und doch von abweichenden Eigenschaften. Es gehört hierher: Mitscherlichs Lehre vom Dimorphismus, Fuchs's Lehre vom Amorphismus und Berzelius's Lehre von der Isomerie, Polymerie und Metamerie.

a. Abweichende Eigenschaften der Verbindungen, die sich aus einer verschiedenen Aneinanderlagerung ihrer zusammengesetzten Atome erklären lassen.

α. Dimorphismus und Trimorphismus.

Dieselben Stoffe, sowohl einfache als zusammengesetzte, können in Gestalten anschiefsen, welche 2 oder selbst 3 verschiedenen Krystallsystemen angehören, oder, wenn auch denselben, doch mit solchen Winkelverschiedenheiten, dass sie nicht auf einander zurückgeführt werden können, wie dieses zuerst Mitscherlich zeigte. Mit dieser verschiedenen Krystallgestalt ist Verschiedenheit des spec. Gewichts, der Härte, der Farbe und anderer Eigenschaften verbunden. Es scheint vorzüglich von der Temperatur abzuhängen, ob ein Körper in Krystallen dieses oder jenes Systems anschiefst. Krystalle, bei einer gewissen Temperatur gebildet, dann derjenigen ausgesetzt, bei welcher Krystalle anderer Art entstanden sein würden, werden häufig trübe, und unter Beibehaltung ihrer äufsern Gestalt in ein Aggregat kleiner Krystalle der letztern Art verwandelt. Man darf daher vermuthen, dass sich die Atome im festen Krystall verschieben, um diejenige gegenseitige Lage anzunehmen, welche der veränderten Temperatur entspricht und mit welcher ein anderes Krystallsystem gegeben ist.

Die bis jetzt bekannt gewordenen Fälle von Dimorphismus, sind, mit Inbegriff der bei einfachen Stoffen beobachteten, folgende:

Der Kohlenstoff zeigt im Diamant zum regulären Systeme, im Graphit zum 6gliedrigen Systeme gehörende Krystallgestalten, wofern letztere keine Afterkrystalle sind.

Aus einer Auflösung im Schwefelkohlenstoff schiefst der Schwefel beim Erkalten in denselben, dem 2 und 2gliedrigen Systeme angehörenden, rhombischen Oktaedern (*fig.* 41—44) an, in welchen er sich in der Natur vorfindet; lässt man dagegen geschmolzenen Schwefel langsam abkühlen, bis ein Theil erstarrt ist, und giefst den noch flüssigen Theil ab, so erscheint der erstarrte Theil in schiefen rhombischen Säulen, dem 2 und 1gliedrigen Systeme angehörend. Diese sind anfangs völlig durchsichtig

und zeigen eine dunkler gelbe Farbe und eine etwas gröfsere Härte und Schwere, als der in der Kälte krystallisirte Schwefel. Aber einige Tage bei gewöhnlicher Temperatur aufbewahrt, werden sie undurchsichtig und blassgelb. Also lagern sich die Schwefelatome bei niedrigerer Temperatur so an einander, dass ein Rhomben-Oktaeder, und dicht unter dem Schmelzpunct (ungefähr 107° C) so, dass eine schiefe rhombische Säule entsteht. In letzteren Krystallen scheint bei niedrerer Temperatur allmälig eine Verschiebung der Atome zu erfolgen, welche die gegenseitige Lage annehmen, wie sie beim Rhomben-Oktaeder statt findet, und hierdurch die Undurchsichtigkeit bewirkt zu werden, weil an der Stelle von einem Krystall ein Aggregat von sehr vielen entstanden ist, von denen jeder das Licht nach andern Richtungen bricht. MITSCHERLICH. Nach FRANKENHEIM (*J. pr. Chem.* 16, 5) nimmt der Schwefel die schief rhombische Form auch an, wenn man ihn bei einer seinem Schmelzpuncte nahen Temperatur aus Flüssigkeiten fällt, oder sublimirt.

Das gediegene Kupfer kommt meistens in Würfeln und andern Gestalten des regelmäfsigen Systems vor; aber HAUY fand einmal gediegen Kupfer in doppelt 6seitigen Pyramiden, an den Grundkanten abgestumpft (*fig.* 138), und auch SEEBECK erhielt es nach dem Schmelzen in Krystallen des 1 und 3axigen Systems. Nach HAIDINGER und H. ROSE (*Pogg.* 23, 197) sind jedoch diese scheinbar zum 1 und 3axigen System gehörenden Gestalten Zwillingskrystalle des Pyramidenwürfels (*fig.* 9), also ebenfalls zum regulären Systeme gehörig.

Während das Kupferoxydul im gewöhnlichen Rothkupfererz das regelmäfsige Oktaeder und andere Formen des regulären Systems besitzt, zeigt es in der Kupferblüthe eine regelmäfsig 6seitige Säule (*fig.* 135) und Spaltbarkeit nach einem stumpfen Rhomboeder. SUCCOW (*Pogg.* 34, 528). Dieses wäre derselbe Dimorphismus, wie bei Kupfer, wofern er bei diesem wirklich vorkommen sollte.

Das Bleioxyd krystallisirt nach dem Schmelzen, so wie aus der gesättigten Auflösung in heifsem concentrirten Kali in gelben rhombischen Oktaedern. Ist aber letztere Auflösung nicht mit Bleioxyd gesättigt, so dass sich dasselbe erst nach völligem Abkühlen ausscheidet, so setzen sich auf die zuerst gebildeten gelben Rhombenoktaeder noch rothe Krystallschuppen; erhitzt man diese, so werden sie beim Erkalten gelb, indem sie in die erstere Art übergehen. MITSCHERLICH (*J. pr. Chem.* 19, 451).

Das Titanoxyd, TiO^2 kommt in der Natur als Anatas und als Rutil vor. Wiewohl die Krystalle beider zum 4gliedrigen System gehören, so lassen sich doch die Winkel nicht auf einander zurückführen; ihre Gestalten lassen sich nicht von einer gemeinschaftlichen Grundform ableiten; auch beträgt das specifische Gewicht des Anatas 3,826, das des Rutils 4,249.

Die arsenige Säure, AsO^3, krystallisirt meistens in regulären Oktaedern; aber WÖHLER (*Pogg.* 26, 177) fand sie auch in der Form des natürlich vorkommenden Antimonoxyds, SbO^3, des Weifsspiefsglanzerzes, die dem 2 und 2gliedrigen Systeme angehört; das künstlich krystallisirte Antimonoxyd erhielt WÖHLER bisweilen ebenfalls in regulären Oktaedern. Also sind AsO^3 und SbO^3 *isodimorph*, d. h. sie sind fähig in denselben 2 verschiedenen Formen zu krystallisiren.

Das Halbschwefelkupfer, Cu^2S, erscheint im Kupferglanz in Krystallen des 6gliedrigen Systems (*fig.* 131, 132, 135, 137); aber MITSCHERLICH (*Pogg.* 28, 157) erhielt es durch Zusammenschmelzen gröfserer Mengen von Kupfer und Schwefel auch in regulären Oktaedern. Also dieselben 2 Gestalten, wie bei Kupfer und bei Kupferoxydul.

Das Zweifach-Schwefeleisen findet sich in der Natur als Schwefelkies in Krystallen des regulären Systems (*fig.* 18, 19, 20) und als Strahlkies in

denen des 2 und 2gliedrigen, welche blasser gelb und viel weicher sind. BREITHAUPT vermuthet, der im Schwefelkies anzunehmende schief-rhombische Schwefel habe dem Eisen, was sein System beibehalten habe, die Hemiedrie ertheilt; im Strahlkies, der eine dem rhombenoktaedrischen Schwefel ähnliche Gestalt habe, sei dieser enthalten; also sei der Strahlkies gleich diesem bei niedrigerer Temperatur erzeugt.

Das Einfach-Iod-Quecksilber schiefst sowohl aus seiner Auflösung, als bei der Sublimation in sehr gelinder Wärme in scharlachrothen Tafeln des viergliedrigen Systems an, dagegen bei seiner Sublimation in höherer Temperatur in schwefelgelben rhombischeu Tafeln des 2 und 1gliedrigen Systems. Die rothen Krystalle werden bei jedesmaligem Erwärmen gelb, beim Erkalten wieder roth. Die durch Sublimation erhaltenen gelben Krystalle bleiben beim Erkalten unverändert; aber bei der schwächsten Reibung oder Berührung mit einer Spitze färbt sich der berührte Punct scharlachroth, und diese Färbung pflanzt sich unter einer Bewegung, wie wenn die Masse belebt wäre, durch den ganzen Krystallhaufen, so weit er zusammenhängt, fort. Es bleibt hier die äufsere Form der gelben Krystalle, während die zusammengesetzten Atome dieselbe Lage, wie in den rothen Krystallen angenommen haben müssen; es sind gelbe Afterkrystalle. Dieselben werden bei jedesmaligem gelinden Erwärmen gelb, beim Erkalten wieder roth. HAYES (*Sill. Am. J.* 16, 174, auch *Schw.* 57, 199). Die ursprünglich rothen Krystalle werden beim Erhitzen ebenfalls gelb und behalten diese Farbe nach dem Abkühlen mehrere Tage, selbst bei der Berührung mit fremden Körpern, und nehmen endlich von selbst, aber höchst langsam wieder die rothe Farbe an. Sublimirt man die rothen Krystalle bei sehr gelinder Wärme, so sublimiren sich rothe und gelbe Krystalle neben einander. Erwärmt man eine Glasplatte, auf welcher sich rothe und gelbe Krystalle befinden, so gelinde, dass die rothen Krystalle ihre Farbe nicht ändern, aber doch Sublimation erfolgt, so setzen sich rothe und und gelbe Krystalle zugleich an die obere Platte. Da diese kühler ist, als die untere und diese nicht so heifs, dass die rothen Krystalle gelb werden, so können die gelben Krystalle an der obern Platte nur aus den gelben auf der untern entstanden sein, also müssen sie als gelbe Krystalle verdampft, und der Dampf der gelben Krystalle muss von dem der rothen verschieden sein. FRANKENHEIM (*J. pr. Chem.* 16, 4).

Der kohlensaure Kalk, CaO, CO^2 gehört im Kalkspath, dessen spec. Gewicht = 2,721, dem rhomboedrischen, im Arragonit, dessen spec. Gewicht = 2,931, dem 2 und 2 gliedrigen Systeme an. (Diese Erscheinung suchte man früher davon abzuleiten, dass der Arragonit nach STROMEYERS Entdeckung gewöhnlich kleine Mengen von kohlensaurem Strontian beigemischt enthält). Ganz auf dieselbe Weise verhält sich das kohlensaure Eisenoxydul, FeO, CO^2, welches im Eisenspath (von 3,872 spec. Gewicht) die Form des Kalkspathes, im Junkerit (von 3,815 spec. Gewicht) nach DUFRENOY (*Ann. Chim. Phys.* 56, 198, auch *J. pr. Chem.* 3, 261) die des Arragonits zeigt. Also sind CaO, CO^2 und FeO, CO^2 isodimorph. — Lässt man eine Auflösung des kohlensauren Kalkes in Kohlensäure haltendem Wasser bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten, so erhält man blofs Kalkspath, in, unter dem Mikroskope zu erkennenden, meist entscheitelten primitiven Rhomboedern (*fig.* 142); dampft man dagegen die Auflösung im Wasserbad ab, so erhält man Arragonit in 6seitigen Säulen, mit wenigen Kalkspathkrystallen gemengt, weil anfangs die Hitze der Flüssigkeit geringer ist, daher auch das spec. Gewicht nur 2,803 beträgt. Mischt man bei gewöhnlicher Temperatur wässrigen salzsauren Kalk mit wässrigem kohlensauren Ammoniak, so entsteht zuerst ein voluminoser flockiger Niederschlag von kreideartigem (amorphem ?) kohlensauren Kalk, welcher, wenn man ihn sogleich auf dem Filter sammelt, wäscht und trocknet, unverändert bleibt, ein spec. Gewicht von 2,716 besitzt und sich unter dem Mikroskop aus kleinen undurch-

sichtigen Körnern bestehend zeigt; welcher jedoch, wenn er einige Zeit in der salzigen Flüssigkeit, aus der er gefällt wurde, bleibt, zu mikroskopischen Krystallen von Kalkspath von 2,719 spec. Gewicht zusammengeht. Werden die genannten Salzlösungen kochend gemischt und bringt man das kohlensaure Ammoniak zum salzsauren Kalk, so erhält man Arragonit mit etwas Kalkspath gemengt. Fügt man dagegen den salzsauren Kalk zum kohlensauren Ammoniak, so erhält man reinen Arragonit aus besonders kleinen Krystallen von 2,949 spec. Gewicht bestehend. Werden aber diese Krystalle nicht sogleich auf dem Filter gesammelt, gewaschen und getrocknet, sondern bleiben sie in der Flüssigkeit, so gehen sie nach dem Erkalten derselben allmälig, in 8 Tagen vollständig, in Kalkspathkrystalle über; unter reinem Wasser erfolgt diese Umwandlung viel langsamer. Schmelzt man kohlensauren Kalk unter starkem Drucke, nach Hall's Methode, so krystallisirt er beim Erkalten immer zu Kalkspath. Ein gröſserer Arragonitkrystall zerfällt bei schwacher Glühhitze ohne Gewichtsverlust zu einem weiſsen undurchsichtigen gröblichen Pulver, dessen spec. Gewicht nur noch 2,706 beträgt. Also krystallisirt der kohlensaure Kalk in der Gestalt des Arragonits ungefähr bei 100°, dagegen sowohl bei niedrigerer Temperatur, als in der Glühhitze in der des Kalkspathes. Der in den Blasenräumen vulkanischer Gebilde vorkommende Arragonit muss durch Infiltration, während die Masse noch heiſs war, gebildet sein. Nach diesen Versuchen ist der kohlensaure Strontian nicht zur Bildung von Arragonitkrystallen nöthig, und auch mancher natürliche Arragonit ist frei davon. Weil aber Arragonit und kohlensaurer Strontian dieselbe Form besitzen, kann sich letzterer den Krystallen des ersteren beimischen. Fällt man salzsauren Strontian in der Kälte durch kohlensaures Ammoniak, so fällt kohlensaurer Strontian von unbestimmter Form nieder, der beim Erhitzen die Arragonitform annimmt. Salzsaurer Baryt und salzsaures Bleioxyd geben mit kohlensauren Ammoniak in der Kälte Niederschläge von kohlensauren Baryt und Bleioxyd in Arragonitform; Die Kalkspathform lässt sich dem kohlensauren Strontian, Baryt und Bleioxyd nicht ertheilen. H. Rose (*Pogg.* 47, 353).

Gewöhnlich krystallisirt das salpetersaure Kali in Säulen der Arragonitform; lässt man jedoch einen Tropfen des in Wasser gelösten salpetersauren Kalis auf einer Glasplatte verdunsten, und beobachtet die sich bildenden Krystalle unter dem Mikroskop, so bemerkt man, wie sich neben Krystallen der Arragonitform am Rande des Tropfens auch viele stumpfe Rhomboeder der Kalkspathsform, wie diese auch dem salpetertersauren Natron zukommt, bilden. So wie sich die zweierlei Krystalle beim Weiterwachsen nähern, runden sich die Rhomboeder ab und lösen sich auf, weil sie leichter löslich sind, während die Prismen von Arragonitform weiter wachsen. Kommen die zweierlei Krystalle in unmittelbare Berührung, so werden die rhomboedrischen augenblicklich trübe, erhalten eine unebene Oberfläche, und bald wachsen aus vielen Puncten ihres Randes Säulen hervor. Auch bei der Berührung mit andern festen Körpern werden die Rhomboeder, wenn sie noch feucht sind, umgewandelt. Trocknet bei sehr flachen Tropfen die Flüssigkeit um die Rhomboeder herum aus, bevor diese zerstört sind, so halten sie sich jetzt Wochen lang, ohne zu verwittern, halten gelinden Druck mit fremden Körpern ohne Verändrung aus, werden aber bei stärkerem Druck oder Ritzen damit, so wie bei der bloſsen Berührung mit einem prismatischen Salpeterkrystall umgewandelt, wobei sich vom Berührungspuncte aus ein zarter Schleier über sie verbreitet, und sie sich jetzt wie ein Haufen feinen Staubes gegen feste Körper verhalten; doch bleiben sie dabei durchsichtig. Auch durch Erhitzen der Rhomboeder weit über 100° werden sie bei unverändertem Ansehen verwandelt, viel härter als vorher, wohl weil das zuerst entstandene feine Pulver der prismatischen Krystalle zusammensintert. Eine heiſse Salpeterlösung gibt bei schwächerem Abkühlen bloſs prismatische Krystalle; bei — 10° entstehen prismatishe

und rhomboedrische Krystalle zugleich; bei Weingeistzusatz vorzüglich letztere; Zusatz von Kali, Salpetersäure oder salpetersaurem Natron ändert nicht den Erfolg. FRANKENHEIM (*Pogg.* 40, 447; auch *J. pr. Chem.* 16, 1).

Der gewöhnlich in regulären Oktaedern krystallisirende Salmiak scheint bei höherer Temperatur Gestalten des 2 und 2gliedrigen Systems anzunehmen. FRANKENHEIM (*J. pr. Chem.* 16, 3).

Das gewöhnlich in Würfeln anschiefsende Jodkalium liefert auch quadratische Säulen mit abgestumpften Ecken (*fig.* 32), welche nicht als Cubooktaeder betrachtet werden können, da die e-Flächen mit p einen Winkel von 120° und mit q von 150° ungefähr bilden. KANE (*Phil. Mag. J.* 16, 222).

Das chromsaure Bleioxyd kommt im Rothbleierz in schiefen rhombischen Säulen vor; aber im chromsauren Bleioxyd aus dem Bannat hat dieselbe zum 4gliedrigen Systeme gehörende Formen, mit denselben Winkeln, wie das molybdänsaure Bleioxyd. JOHNSTON (*Phil. Mag. J.* 12, 387).

Das schwefelsaure Nickeloxyd ($NiO,SO^3,7Aq$) krystallisirt a) unter 15° in geraden rhombischen Säulen (*fig.* 73); b) zwischen 15 und 20° in spitzen quadratischen Oktaedern (*fig.* 36, 37), und c) über 30° in schiefen rhombischen Säulen, also in Formen, die dem 2 und 2, dem 4 und dem 2 und 1gliedrigen System angehören, ist also *trimorph*. Die geraden rhombischen Säulen a), im Sommer einige Tage dem Sonnenlicht dargeboten, schmelzen weder, noch verlieren sie ihre Form oder Krystallwasser, zeigen sich aber beim Zerbrechen aus lauter, oft einige Linien grofsen, Quadratoktaedern zusammengesetzt. — Die folgenden mit dem schwefelsauren Nickeloxyd isomorphen Salze sind bis jetzt blofs in 2 der obigen 3 Gestalten erhalten worden: schwefelsaures Zinkoxyd ($ZnO,SO^3,7Aq$) krystallisirt unter 52° nach a), über 52°, wie HAIDINGER fand, in minder durchsichtigen Krystallen nach c); erhitzt man einen Krystall a) in Oel oder in einer Glasröhre über 52°, so wird er ohne Wasser, aufser etwa mechanisch adhärirendes, zu verlieren, an einzelnen Puncten der Oberfläche matt, es schiefsen von diesen Puncten aus nach dem Innern des durchsichtigen Krystalls Bündel von milchweifsen Krystallen c) an, bis endlich alles in diese verwandelt ist. Kühlt man die aus einer Auflösung über 52° erhaltenen Krystalle c) nach dem Trocknen langsam ab, so bleiben sie ziemlich klar; kühlt man sie, ehe sie getrocknet sind, rasch ab, so werden sie undurchsichtig, und zeigen sich beim Zerbrechen oft als ein Aggregat der Krystalle a), welche sich zuerst in der noch anhängenden Mutterlauge erzeugten, und dann durch den schon gebildeten Krystall fortpflanzten. — Das Bittersalz ($MgO,SO^3,7Aq$) liefert, wie das schwefelsaure Zinkoxyd, unter 52° gerade rhombische Säulen a), und über 52° schiefe c), und die Krystalle a) werden über 52° auf einmal zu einem undurchsichtigen Aggregat der Krystalle c), die von der Oberfläche des Krystalls ausgehend, sich im Innern wechselseitig begränzen. — Selensaures Zinkoxyd ($ZnO,SeO^3,7Aq$) krystallisirt bei niedriger Temperatur nach a), bei höherer nach b), und die Krystalle von a) ändern in der Sonne ihre innere Krystallform. MITSCHERLICH (*Pogg.* 6, 19 und 12, 144).

Das saure phosphorsaure Natron ($NaO,PO^5,4Aq$) schiefst in 2 Reihen von Gestalten an (*fig.* 61—64), die zwar beide dem 2 u. 2gliedrigen System angehören, jedoch mit Winkeln, die nicht auf einanderzurückführbar sind. MITSCHERLICH.

Vesuvian (*fig.* 39) und Granat (*fig.* 3) sind dieselbe Verbindung, im 4-gliedrigen und im regulären System anschiefsend, vgl. S. 101.

KARSTEN betrachtet aufserdem als dimorphe Verbindungen: Augit und Tafelspath; Feldspath und Albit; Sodalith und Skapolith.

β. Amorphismus.

Ein fester Körper befindet sich entweder im krystallisirten oder im amorphen Zustande. Im letzteren geht ihm nicht nur die äufserliche Krystallform ab, sondern auch, bis auf seine kleinsten Theile, jede Art von krystallischer Textur; er zeigt keine doppelte Strahlenbrechung, wie diese bei vielen Krystallen vorkommt, keinen Blätterdurchgang, sondern ist nach allen Richtungen gleich leicht oder schwierig trennbar, und keinen körnigen, sondern einen muschligen Bruch. — Marmor, selbst gemeiner Kalkstein, ist kein amorpher Körper, sondern ein Aggregat von kleinen, unausgebildeten Krystallen; Glas ist amorph.

Derselbe Körper stellt sich häufig, je nach den Umständen, unter welchen er aus dem flüssigen Zustande in den starren übergeht, bald krystallisch bald amorph dar; der eine Körper hat mehr Neigung zum krystallischen, der andere mehr zum amorphen Zustande, und viele kennt man blofs in dem einen dieser Zustände. Derselbe Körper ist in der Regel im krystallisirten Zustande specifisch schwerer, härter und weniger löslich, als im amorphen; es scheinen sich daher im ersteren Zustande die Atome mehr zu nähern, als im letztern. Auch ist mit Graham im amorphen Körper eine gröfsere Menge von gebundener Wärme anzunehmen, als im krystallisirten. Die Ueberführung eines Körpers aus dem amorphen Zustande in den krystallischen nennt Fuchs die *Transformation* und die aus dem krystallischen in den amorphen die *Deformation* oder *Entstaltung*. Der amorphe Zustand tritt vorzüglich ein, wenn die Atome theils wegen zähen Zustandes der Flüssigkeit, theils wegen zu raschen Uebergangs aus dem flüssigen in den festen Zustand, verhindert sind, sich auf die Weise zusammenzufügen, wie es zur Krystallbildung erforderlich scheint.

Ein amorpher Körper kann entstehen:

1. Durch Schmelzung, die dann *Verglasung* zu nennen ist. — Gewöhnliches Glas, viele Schlacken, Obsidian, Bimstein, Perlstein, verglaste Boraxsäure, Phosphorsäure, arsenige Säure, Arseniksäure, verglaster Borax u. s. w. — Alle Körper, die nach dem Schmelzen amorph erstarren, zeigen einen zähen Fluss. Wenn eine geschmolzene Masse nach dem Schmelzen durchsichtig erscheint, so hat man sie in der Regel als amorph zu betrachten; dagegen als krystallisirt, wenn sie, wiewohl sie während des Schmelzens klar erschien, beim Erkalten trübe oder undurchsichtig wird, z. B. Kalihydrat, kohlensaurer Kalk; denn die vielen kleinen, nach verschiedenen Richtungen durcheinandergewachsenen Krystalle bewirken eine confuse Brechung des Lichts. Nach Graham entwickelt das saure phosphorsaure Natron im Moment des Erstarrens

weniger Wärme, als das saure arseniksaure Natron; ersteres erstarrt zu einem durchsichtigen Glase, letzteres zu einer undurchsichtigen aus Fasern bestehenden Masse.

2. Durch Abdampfen seiner Lösung. Eine Auflösung des Gummis, Leims, Eiweifsstoffs, Wasserglases u. s. w. in Wasser und der meisten Harze in Weingeist lässt beim Verdunsten die gelösten Stoffe amorph zurück. Da alle diese Stoffe einer sehr kleinen Menge des Lösungsmittels bedürfen, so bleiben sie nach Verdunsten des gröfsten Theils desselben noch gelöst und bilden eine dicke Lösung, deren Zähigkeit die krystallische Aneinanderlegung der Atome zu hindern scheint.

3. Durch Fällung. Die meisten oder alle voluminose, gallertartige und schleimige Niederschläge sind als amorph zu betrachten. Theils behalten sie diesen Zustand auch beim längeren Verweilen in der Flüssigkeit und stellen nach dem Waschen und Austrocknen erdige oder durchscheinende Massen von muschligem Bruch dar, wie Alaunerde und phosphorsaurer Kalk; theils sinken sie in der Flüssigkeit, in der sie sich bildeten, verschieden schnell zu einem Aggregat von kleinen Krystallen zusammen, wie Harnsäure und kohlensaurer Kalk. Vergl. Link (*Pogg.* 46. 258), Mitscherlich (*Ann. Chim. Phys.* 73, 389), Erdmann (*J. pr. Chem.* 19, 343, 345 und 353).

Es folgt hier eine Uebersicht derjenigen Körper, auch der einfachen, bei denen man beide Zustände wahrgenommen hat:

Der Kohlenstoff ist krystallisirt im Diamant; amorph in der Kohle und dem Rufse, und nach der Ansicht von Fuchs auch im Graphit.

Der Phosphor, im Dunklen unter Wasser aufbewahrt, überzieht sich mit einer weifsen undurchsichtigen Haut, welche kein Wasser hält, sondern reiner Phosphor ist, und über 40° ohne Gewichtsveränderung wieder zu gewöhnlichem Phosphor zusammen schmilzt. H. Rose (*Pogg.* 27,563). Einer dieser beiden Zustände möchte ein amorpher sein.

Wenn man den Schwefel weit über seinen Schmelzpunct, auf 180 bis 200° C., erhitzt, so dass er dickflüssig wird, und dann in Wasser giefst, so erstarrt er zu einem weichen hyacinthrothen Glase, welches aber nach einigen Tagen wider krystallisch und damit undurchsichtig und gelb wird. Fuchs. — Bringt man den weichen glasigen Schwefel in eine Darre, deren Temperatur 98° C. beträgt, so steigt seine Temperatur, sobald sie 93° erreicht hat, rasch auf 110°, sinkt dann wieder auf 98°, und er ist jetzt hart; er ist also bei einer seiner Schmelzhitze nahen Temperatur rasch in seinen gewöhnlichen krystallischen Zustand übergegangen, und hat hierbei gebundene Wärme entwickelt. Regnault (*Ann Chim. Phys.* 76, 206). — Je nach der Temperatur lassen sich 3 Arten von geschmolzenem Schwefel unterscheiden: farbloser, gelber und rother. Durch Erwärmen von wenig Schwefelblumen auf einer Glasplatte oder durch Sublimiren erhält man farblose Tropfen, die oft erst nach Wochen krystallisiren; sie scheinen dem in Rhombenoktaedern krystallisirenden Schwefel zu entsprechen. Bei stärkerem Erhitzen werden sie gelb, dann, schnell vorüber gehend, grün, dann immer dunkler roth. Bei einem ungleich erhitzten Schwefeltropfen

zeigt sich eine scharfe Begränzung des gelben und des rothen Theils; die Krystalle, die sich in ersterem beim Abkühlen bilden, pflanzen sich nicht in den rothen Theil fort. Der gelbe geschmolzene Schwefel möchte dem schief rhombischen, der rothe einem andern Zustande (dem amorphen) entsprechen. Frankenheim (*J. pr. Chem.* 16, 5).

Das ungeglühte Silicium ist in der Luft beim Erhitzen verbrennlich, das zuvor in Wasserstoffgas geglühte nicht; wahrscheinlich ist ersteres amorph, letzteres krystallisch und damit cohärenter.

Die auffallenden Eigenschaften des Platinschwarz lassen es mit Wahrscheinlichkeit als amorphes Platin betrachten.

Das bleigraue Grauspiefsglanzerz und der braunrothe Mineralkermes sind als dieselbe Verbindung, SbS^3, im krystallisirten und im amorphen Zustande zu betrachten. Der Mineralkermes, bei abgehaltener Luft zum Schmelzen erhitzt, erleidet keine Gewichtsänderung und krystallisirt beim Erkalten zu einer mit dem Grauspiefsglanzerz übereinkommenden Masse; umgekehrt zeigte Fuchs, dass wenn man letzteres in einem engen Glase längere Zeit schmelzt (bei zu kurzem Schmelzen wird es nicht völlig entstaltet) und dann in kaltes Wasser wirft, eine glänzende dunkel bleigraue Masse, in dünnen Schichten das Licht mit dunkel hyacinthrother Farbe durchlassend, von muschligem Bruche erhalten wird, deren spec. Gewicht = 4,15, während das des Grauspiefsglanzerzes = 4,752, und die beim Zerreiben ein dem Kermes ähnliches nur etwas dunkleres rothbraunes Pulver liefert, während das des Grauspiefsglanzerzes, es sei auch noch so fein, grau ist. Die rasch abgekühlte Masse, wieder geschmolzen und langsam abgekühlt, geht wider in den krystallischen Zustand des Grauspiefsglanzerzes zurück. Die rasche Abkühlung hindert also die krystallische Zusammenfügung und der Körper bleibt gröfstentheils amorph.

Das schwarze Schwefelquecksilber, welches man durch Fällung eines Quecksilberoxydsalzes mittelst überschüssigen Hydrothions erhält, hat genau dieselbe Zusammensetzung, wie der Zinnober, HgS, und geht durch Sublimation ohne Gewichtsänderung in diesen über; umgekehrt wird nach Fuchs feingepulverter Zinnober, bis zum anfangenden Verdampfen erhitzt, dann in kaltes Wasser getaucht, in schwarzes Schwefelquecksilber verwandelt. Hier ist, umgekehrt vom Schwefelantimon, das krystallische Schwefelquecksilber roth und durchsichtig, das amorphe schwarz und undurchsichtig.

Chromsaures Bleioxyd, nach dem Schmelzen langsam erkältet, ist braun und gibt ein gelbbraunes Pulver; aber nach dem Schmelzen durch kaltes Wasser abgekühlt, ist es roth und gibt ein rothes Pulver. Marchand (*J. pr. Chem.* 19, 65).

Der Quarz zeigt ein spec. Gew. von 2,652 und doppelte Strahlenbrechung, löst sich höchst wenig in kochendem wässrigen Kali und erhärtet, noch so fein gepulvert, nicht mit Kalk und Wasser. Der Opal zeigt 2,09 spec. Gewicht und einfache Strahlenbrechung, löst sich leicht in kochendem Kali, langsam in kaltem, und erhärtet mit Kalk und Wasser zu einem Mörtel. Beide Mineralien sind Kieselerde. Doch hält der Opal 3 bis 12 Procent Wasser, und von diesem wurde die Verschiedenheit abgeleitet, und der Opal als ein Kieselerdehydrat betrachtet. Hierfür ist jedoch der Wassergehalt des Opals zu gering und veränderlich. Fuchs betrachtet daher den Opal als amorphe Kieselerde, wofür spricht, dass wenn man aus ihm durch Glühen alles Wasser ausgetrieben hat, er fast dasselbe Ansehen besitzt, und sich fast noch eben so leicht in Kali löst. Die künstlich dargestellte Kieselerde (durch Schmelzen eines Kieselerde haltenden Fossils mit Kali, Uebersättigen mit verdünnter Salzsäure, Abdampfen und Ausziehen mit Wasser), auch geglüht, verhält sich gegen

Kali wie der Opal, ist daher ebenfalls als amorph zu betrachten. Chalcedon ist ein Gemenge von Quarz und Opal; kochendes Kali zieht letzteren aus, und lässt ersteren in Gestalt des Kaschelongs zurück.

Die arsenige Säure sintert bei ihrer Sublimation im Grofsen wegen höherer Temperatur zu einem wasserhellen Glase zusammen. Dieses weifse Arsenikglas wird beim Aufbewahren bei gewöhnlicher Temperatur in Monaten trübe; dann weifs und undurchsichtig. Wahrscheinlich findet auch hier ein Uebergang aus dem amorphen in den krystallischen Zustand statt, nur ist es auffallend, dass hierbei das spec. Gewicht nach Guibourt von 3,785 auf 3,695 abnimmt und sich die undurchsichtige Säure in kaltem und heifsem Wasser etwas reichlicher löst, als die durchsichtige, während sich sonst beim amorphen Zustand geringere Dichte und leichtere Löslichkeit zeigt. — Löst man die durchsichtige Säure in kochender verdünnter Salzsäure, und lässt die Lösung langsam erkalten, so leuchtet jeder sich ausscheidende Krystall lebhaft. Die undurchsichtig gewordene Säure zeigt keine Lichtentwickelung, wenn sie nicht noch durchsichtige enthält. Indem also die amorphe Säure beim Krystallisiren aus ihrer salzsauren Lösung in krystallische übergeht, wird Licht frei. H. Rose (*Pogg.* 35, 481). Es scheint hieraus hervorzugehen, dass auch in Auflösungen die Atome eines festen Körpers bald auf amorphe, bald auf krystallische Weise gelagert sein können; da die Auflösung der durchsichtigen Säure beim Krystallisiren Licht entwickelt, die der undurchsichtigen nicht, so mufs erstere die Säure noch im amorphen Zustande gelöst enthalten.

Grünes Glas mehrere Stunden bis Tage in einer Glühhitze erhalten, in der es gerade weich wird, nimmt ein von aufsen nach innen fortschreitendes fasriges Gefüge an, und verwandelt sich endlich in das *Reaumürsche Porcellan*, welches weifs, wenig durchscheinend, meist von fasrigem Bruche, specifisch schwerer, strengflüssiger und viel härter als das Glas ist, aus dem es entstand. Diese Veränderung, welche ohne merklichen Gewichtsverlust erfolgt, ist wohl von einer krystallischen Aneinanderlegung der Atome abzuleiten, welche durch den länger dauernden weichen Zustand des Glases möglich gemacht wurde, s. *Silicium*.

Basalt, der ein Aggregat von Krystallkörnern ist, schmilzt zu einem schwarzen Glase; dieses, längere Zeit in der Glühhitze erhalten, wird wieder feinkörnig und undurchsichtig.

Ein Gemenge von Thon, Kalk und Magneteisen lieferte bei starkem Feuer eine schwarze Schlacke, welche, als sie erstarrt, und beinah abgekühlt war, gleichsam lebendig wurde, und in wenig Augenblicken zu einem grauen Pulver zerfiel. Fuchs.

Geschmolzener Zucker, z. B. in Gerstenzucker und Bonbons, befindet sich im glasigen Zustande, wird aber in längerer Zeit wieder weifs und undurchsichtig. Lässt man geschmolzenen Zucker bis auf 38° C. abkühlen, und zieht ihn, während er noch zähe ist, rasch aus unter Zusammenlegen der Fäden, bis er völlig in eine fadige Masse verwandelt ist, so steigt seine Temperatur in 2 Minuten von 40 bis auf 80°, und er besteht jetzt aus kleinen perlglänzenden Krystallkörnern. Graham (*Lehrb. der Chem.* 1, 50).

Vesuvian und Kalkgranat (Grossular) haben dieselbe Zusammensetzung; namentlich haben Vesuvian und Granat vom Wiluiflusse dieselbe Formel: $3CaO,Al^2O^3,3SiO^2$, nur dass bei beiden Fossilien ein Theil der Alaunerde durch das derselben isomorphe Eisenoxyd vertreten ist. Der in quadratischen Säulen erscheinende Vesuvian hat 3,4, der in Rhomben-Dodekaedern krystallisirende Granat hat 3,63 spec. Gewicht. Diese 2 dimorphen Mineralien gehen durch Schmelzen in den amorphen Zustand über; beide liefern hierbei, ohne allen Gewichtsverlust, ganz dasselbe Product, näm-

lich ein Glas von derselben grünen Farbe und Durchscheinheit, wie die krystallisirten Mineralien, aber weicher und nur von 2,95 spec. Gew., so dass beim Uebergange aus dem krystallischen in den amorphen Zustand eine Ausdehnung um beinah $\frac{1}{8}$ beim Granat und um beinah $\frac{1}{7}$ beim Vesuvian statt findet. Zugleich ist dieses Glas sehr leicht in Salzsäure löslich, während es die beiden Mineralien gar nicht sind. Magnus (*Pogg.* 20, 477; 21, 50; 22, 391). — Vergl. Hess (*Pogg.* 45, 341). Varrentrapp (*Pogg.* 45, 343).

Der Axinit zeigt 3,294 spec. Gewicht und wird durch Säuren nur sehr unvollständig zersetzt; durch das Schmelzen, das ohne Gewichtsverlust erfolgt, erhält er ein spec. Gewicht von 2,815, und löst sich jetzt leicht in Säuren; diese leichtere Löslichkeit erlangt er schon bei einer Hitze, bei der er nicht schmilzt, sondern nur zusammensintert. Rammelsberg (*Pogg.* 50, 363).

Noch mehrere andere krystallische Kieselerde haltende Fossilien, die nicht in Salzsäure löslich sind, werden es durch Schmelzen, wohl aus derselben Ursache.

Umgekehrt scheinen folgende amorphe Körper durch eine nicht bis zum Schmelzen gehende Erhitzung in den krystallischen Zustand übergeführt zu werden. Sie zeigen hierbei ein, zuerst von Berzelius beobachtetes, lebhaftes, von dem am meisten erhitzten Puncte ausgehendes und sich durch die ganze Masse verbreitendes *Erglimmen*, was den Bemerkungen von Graham und Regnault (S. 99 u. 101) entspricht, und sie besitzen nun gröſseres spec. Gewicht, gröſsere Härte und geringere Löslichkeit. Die meisten von ihnen sind ursprünglich krystallisch, werden aber mit dem durch die Erhitzung bewirkten Verlust von Wasser, oder Ammoniak, oder andern flüchtigen Stoffen poros und amorph, und zeigen dann, wenn kein Gewichtsverlust weiter statt findet, bei noch stärkerem, nicht ganz bis zum Glühen gehenden Erhitzen das Erglimmen. Hierher gehören: Zirkonerdehydrat, Titansäurehydrat, Tantalsäurehydrat, Molybdänoxydulhydrat, Chromoxydulhydrat, Eisenoxydhydrat, Rhodiumoxydhydrat, gewässertes basischarseniksaures Eisenoxyd, gewässertes antimonigsaures Kobaltoxyd, gewässertes antimonsaures Kobaltoxyd, gewässertes antimonsaures Kupferoxyd, und der Euxenit (vorzüglich aus gewässerter tantalsaurer Yttererde bestehend). Erhitzt man diese Verbindungen nur so weit, bis sie alles Wasser verloren haben, so zeigen sie sich fast noch so gut löslich, wie im gewässertem Zustande; ist aber vermöge stärkerer Erhitzung das Erglimmen eingetreten, so zeigen sie viel geringere Löslichkeit, und oft auch Farbenveränderung. Bis zum Erglimmen erhitzte Zirkonerde löst sich in keiner Säure mehr, auſser in kochendem Vitriolöl; das verglimmte Chromoxydul ist blasser grün, und nur noch in kochendem Vitriolöl löslich; das verglimmte Eisenoxyd gleicht an Härte und Schwerlöslichkeit dem Eisenglanz, welcher krystallisirtes Eisenoxyd ist; während die genannten antimonig- und antimon-sauren Salze sehr leicht durch Salzsäure zersetzt werden, so widerstehn sie ihr nach dem Erglimmen fast vollständig, so wie sie auch viel blasser gefärbt sind, als zuvor. Nachdem das gewässerte phosphorsaure Bittererde-Ammoniak zuerst bei gelindem Erhitzen alles Wasser und Ammoniak verloren hat, so zeigt es bei stärkerem das Erglimmen. Ebenso verhält sich das nach mäſsiger Erhitzung des Berlinerblaus und des Einfach-Cyaneisens in einem Destillirapparat bleibende Kohlenstoffeisen.

Der Gadolinit (kieselsaure Yttererde), dessen muschliger Bruch und obsidianartiges Aussehen für seine amorphe Natur zeugen, wiewohl man eine Krystallgestalt an ihm zu entdecken glaubte, erglimmt beim mäſsigem Erhitzen, wobei er keinen Gewichtsverlust erleidet, sehr lebhaft und löst sich jetzt selbst bei mehrtägigem Kochen nur unvollständig in Salzsäure, während er vor dem Erglimmen sehr leicht löslich ist. Nach Kobell

(*J. pr. Chem.* 1, 91) nimmt hierbei sein spec. Gewicht blofs von 4,25 auf 4,31 zu. Auch TH. SCHEERER (*Pogg.* 51, 493) bemerkte beim Gadolinit von Ytterby nur eine unbedeutende Zunahme des spec. Gewichts, leitet dieses aber von dem halbverwitterten und unreinen Zustande dieses Minerals ab, denn a) Gadolinit von Hitterön, b) Orthit von Fille-Fjeld und c) Allanit von Jotun-Fjeld (welche 2 Mineralien fast dieselbe Zusammensetzung haben, wie der Gadolinit) zeigten nach ihrem Erglimmen eine bedeutende Verdichtung; das spec. Gewicht von a. nahm zu von 4,35 auf 4,63, also Verdichtung von 10000 auf 9395; das von b. von 3,65 auf 3,94, also Verdichtung = 9264, und das von c. von 3,54 auf 3,76, also Verdichtung = 9417. Hierbei verlor a. blofs 0,18 Procent Wasser, b. und c. mehr. Durch das Erglimmen verliert a. zugleich seine schwarze Farbe und Undurchsichtigkeit, wird bouteillengrün und durchscheinend. SCHEERER sucht die Zunahme der Dichtigkeit aus der Annahme zu erklären, dass die Atomkugeln, die vorher so übereinander gelagert waren, dass eine obere Kugel auf 2 unteren ruhte, sich so verschieben, dass eine obere auf 3 unteren ruht, woraus sich eine Verdichtung von 10000 auf 9432 berechnet.

Vielleicht ist auch der Umstand, dass Gyps, den man durch gelindes Erhitzen entwässert hat, mit Wasser erhärtet, nicht aber stark gebrannter, daraus zu erklären, dass der entwässerte Gyps nach schwächerem Erhitzen im amorphen, nach stärkerem im krystallischen Zustande zurückbleibt.

b. Abweichende Eigenschaften der Verbindungen, die aus einer verschiedenen Zusammenfügung der EINFACHEN ATOME *zu zusammengesetzten zu erklären sind.*

Bei den durch Dimorphie und Amorphie bewirkten Verschiedenheiten der Verbindungen wurde angenommen, die zusammengesetzten Atome haben immer dieselbe Beschaffenheit, und es hänge nur von der Art ab, wie sich diese aneinander lagern, ob bald dieser bald jener krystallische, oder ob amorpher Zustand eintrete. Hiermit hängt zusammen, dass diese dimorphen und amorphen Zustände auch bei einfachen Stoffen vorkommen, da auch einfache Atome, gleich den zusammengesetzten, sich auf verschiedene Weise an einander lagern können, und dass diese verschiedenen Zustände (bis auf einige noch genauer zu prüfende Ausnahmen) gehoben werden durch Schmelzung, Verdampfung oder Auflösung des festen Körpers, wo es dann von den Umständen abhängt, in welchem Zustande er wieder feste Gestalt annimmt. — Anders verhält es sich mit den jetzt zu betrachtenden Verschiedenheiten, bei welchen als Ursache angenommen wird, dass die Art oder die Zahl, nach welcher die einfachen Atome zu einem zusammengesetzten verbunden sind, eine verschiedene ist. Daher können sich die hierdurch hervorgebrachten verschiedenen Zustände blofs bei zusammengesetzten Stoffen vorfinden, und sie können auch beim Uebergange der Verbindungen in den flüssigen Zustand unverändert bleiben; denn die einmal auf diese oder jene besondere Weise gebildeten zusammengesetzten Atome können ohne Störung der Zusammenfügung mit der Wärme oder mit wägbaren Auflösungsmitteln flüssige Verbindungen

eingehen. Mit dieser verschiedenen Gruppirung der einfachen Atome zu zusammengesetzten sind auffallende Verschiedenheiten, nicht bloſs in den physischen Eigenschaften, sondern auch in den chemischen Verhältnissen verknüpft.

α. Isomerie.

Wenn von 2 oder mehreren Verbindungen, welche verschiedene physische und chemische Verhältnisse zeigen, angenommen werden muss, dass sie in ihrem zusammengesetzten Atome dieselben Elemente nach derselben Atomzahl enthalten und man keinen Grund hat, nähere Bestandtheile verschiedener Natur in ihnen zu vermuthen, so heiſsen sie isomer (im engsten Sinn). Es wird vermuthet, dass die einfachen Atome, welche ein zusammengesetztes bilden, auf verschiedene Weise aneinander gelagert sind.

Viele der früher hierher gezählten Verbindungen sind in neuerer Zeit als polymer erkannt worden; nur bei der Phosphorsäure, tellurigen Säure, Tellursäure, dem Zinnoxyd und der Weinsäure lassen sich noch isomere Zustände annehmen, die man aber auch mit mehr oder weniger Wahrscheinlichkeit als polymere betrachten kann.

Die Phosphorsäure, PO^5, zeigt die drei isomeren Zustände der *gewöhnlichen*, der *Pyro-* und der *Meta-Phosphorsäure*. Von den vielen Verschiedenheiten dieser 3 Säuren ist vorzüglich heraus zu heben, dass sie eine verschieden groſse Menge von Salzbasis sättigen. PO^5 sättigt in der Gestalt der gewöhnlichen Phosphorsäure 3 Atome, in der Gestalt der Pyrophosphorsäure 2 Atome und in der der Metaphosphorsäure nur 1 Atom Basis. Wenn 1 Atom PO^5, welchen dieser 3 Zustände es auch besitze, mit 3 oder mehr Atomen Basis, z. B. Natron geglüht wird, so entsteht ein gewöhnlich phosphorsaures Salz; wird PO^5 mit 2 Atomen Natron geglüht, ein pyrophosphorsaures und bei 1 Atom Natron ein metaphosphorsaures. Durch längeres Zusammenstellen oder durch Kochen mit viel Wasser, welches als Salzbasis wirkt, werden die Pyro- und die Metaphosphorsäure in gewöhnliche umgewandelt. Es scheint also die verschiedene Menge Basis, welche mit PO^5 in Berührung kommt, bei gewissen höhern Temperaturen zu bewirken, dass sich das 1 At. Phosphor mit den 5 Atomen Sauerstoff bald auf die Weise gruppirt, dass die Verbindung 3, bald dass sie 2 oder 1 Atom Basis zu sättigen vermag. Will man diese merkwürdigen, vorzüglich durch GRAHAM entdeckten Verhältnisse der Phosphorsäure aus der Polymerie erklären, so könnte man die gewöhnliche Phosphorsäure als PO^5, die Pyrophosphorsäure als P^2O^{10} und die Metaphosphorsäure als P^3O^{15} betrachten; dann würde PO^5 3, P^2O^{10} 4 und P^3O^{15} 3 Atome Basis sättigen, s. *Phosphor*.

Bei der tellurigen Säure, TeO^2, ist eine löslichere Modification A und eine weniger lösliche B zu unterscheiden, welche letztere vorzüglich beim Einwirken von Salpetersäure auf A entsteht, aber durch Schmelzen mit Kali wieder in A umgewandelt wird. — 2 ganz ähnliche Modificationen zeigt die Tellursäure, TeO^3; die löslichere geht, wenn man 2 und mehr Atome derselben mit nur 1 Atom Kali erhitzt, in die unlösliche über, also ähnlich wie bei der Phosphorsäure. Sieht man diese Verbindungen als polymere an, so hätte man TeO^2, Te^2O^4, TeO^3 und Te^2O^6 anzunehmen, s. *Tellur*.

Vielleicht gehn die antimonige und Antimonsäure beim Verglimmen ihrer Salze ebenfalls aus einer Modification in eine andere über.

Das aus Zweifach-Chlorzinn durch wässrige Alkalien gefällte Zinnoxyd ist viel leichter in Säuren löslich, als das aus Zinn durch Salpetersäure erzeugte anomale, und auch, nachdem letzteres gelöst ist, zeigt es ganz andere Verhältnisse. Vielleicht ist das lösliche Zinnoxyd SnO^2, das anomale Sn^2O^4.

Von organischen Verbindungen lassen sich als isomer betrachten: Weinsäure und Traubensäure ($C^4H^2O^5$); — Schleimsäure und Para-Schleimsäure ($C^6H^4O^7$); — Maleinsäure und Para-Maleinsäure (C^4HO^3).

β. Polymerie.

Zwei oder mehrere Verbindungen von verschiedenen physischen und chemischen Eigenschaften, aus denselben Elementen nach denselben Verhältnissen zusammengesetzt, sind polymer, wenn sich ihre Verschiedenheiten aus der Annahme erklären lassen, dass ihre zusammengesetzten Atome eine verschiedene Zahl einfacher Atome enthalten, jedoch so, dass das Zahlenverhältniss der heterogenen einfachen Atome immer dasselbe bleibt. Wenn z. B. die eine polymere Verbindung 1 At. eines Stoffes A und 3 At. eines Stoffes B enthält, so enthält die andere vielleicht 2 At. A und 6 At. B, die dritte vielleicht 3 At. A und 9 At. B u. s. w. Hierdurch erhält das zusammengesetzte Atom ein verschiedenes Gewicht, aber das Verhältniss seiner Bestandtheile bleibt immer dasselbe.

Aufser den unter der Isomerie angeführten Fällen, welche vielleicht alle hierher zu rechnen sind, kommen vorzüglich viele bei den organischen Verbindungen vor:

Polymere Verbindungen, die alle 1 Theil Wasserstoff auf 6 Theile Kohlenstoff, also CH enthalten, sind: ölbildendes Gas, flüchtigeres Oel des Oelgases, Steinöl, Eupion, Wachsöl, Kautschen, Heveen, Weinöl, Rosencampher, Paraffin, Ceten u. s. w. Das ölbildende Gas ist vielleicht C^4H^4, das Ceten $C^{32}H^{32}$.

Benzin, Oelgascampher und Scheererit sind C^2H.

Terpentin-, Wachholder-, Copaiva-, Citron- und Schwarzpfeffer-Oel sind C^5H^4.

Naphthalin und Paranaphthalin sind C^5H^2.

Idrialin und Bernsteincampher sind C^3H.

Methylenäther ist C^2H^3O; Weingeist $C^4H^6O^2$.

Cyan ist C^2N, Para-Cyan wahrscheinlich C^6N^3.

Cyansäure ist C^2NO, Knallsäure wahrscheinlich $C^4N^2O^2$, und Cyanursäure $C^6N^3O^3$.

Das flüchtigere Chlorcyan ist C^2NCl, das fixere wahrscheinlich $C^6N^3Cl^3$.

γ. Metamerie.

Hierunter versteht Berzelius den Fall, wo die zusammengesetzten Atome von 2 Verbindungen zwar dieselben Elementar-Atome, meist nach demselben Zahlenverhältniss enthalten, jedoch aus verschiedenen näheren Bestandtheilen zusammengesetzt sind. Die metameren Körper sind daher immer

Verbindungen einer höheren Ordnung. In einigen Fällen ist nur der eine Körper eine Verbindung höherer Ordnung.

Blofs bei den organischen Verbindungen kommen metamere vor; die wichtigsten sind folgende:

	C	H	O		C	H	O
Essigsäure	4	3	3	Ameisensäure	2	1	3
Wasser.		1	1	Methylenäther	2	3	1
Eisessig	4	4	4	Ameisens. Methylenäther	4	4	4
Ameisensäure . .	2	1	3	Essigsäure	4	3	3
Aether	4	5	1	Methylenäther	2	3	1
Ameisennaphtha	6	6	4	Essigs. Methylenäther	6	6	4

Ameisennaphtha und essigsaurer Metylenäther haben in Dampfgestalt dasselbe und in tropfbarer Gestalt fast dasselbe spec. Gewicht und fast denselben Siedpunct; dennoch sind sie durchaus verschieden; erstere zerfällt bei der Behandlung mit wässrigem Kali in ameisensaures Kali und Weingeist, letzterer in essigsaures Kali und Holzgeist.

Die Verschiedenheit der sich beim Einwirken der Schwefelsäure auf Weingeist bildenden Weinschwefelsäure, Aethionsäure, Isäthionsäure u. s. w. beruhen vielleicht auch auf metameren Zuständen.

Einige von Laurent angeführte Beispiele s. *Ann. Chim. Phys.* 66, 175.

Das Aldehyd ist $C^4H^4O^2$, und sein Dampf wiegt 1,5317; die Essignaphtha, welche aus Essigsäure ($C^4H^3O^3$) und Aether (C^4H^5O) besteht, ist $C^8H^8O^4$, und ihr Atom, so wie ihr Dampf wiegt das Doppelte.

Mischt man in der Kälte Cyansäure mit wässrigem Ammoniak, so enthält die Flüssigkeit cyansaures Ammoniak, was sich daraus ergiebt, dass sie mit Schwefeläure Cyansäure und mit Kali Ammoniak entwickelt. Aber Erwärmung und selbst freiwilliges Verdunsten ist hinreichend, dieses Salz in Harnstoff umzuwandeln, welcher jene Erscheinungen mit Schwefelsäure und Kali nicht mehr hervorbringt. Der Harnstoff ist $C^2N^2H^4O^2$; dieselben Atome würde 1 Atom cyansaures Ammoniak mit 1 Atom Wasser enthalten, nämlich NH^3, C^2NO, HO; es ist also durch eine andere Zusammenfügung der einfachen Atome das gewässerte cyansaure Ammoniak in Harnstoff umgewandelt.

IV. *Aufhebung chemischer Verbindungen.*

Jede chemische Verbindung lässt sich, so weit die Erfahrung reicht, wieder aufheben. Doch wäre es möglich, dass manche bis jetzt unzerlegte Stoffe Verbindungen von solcher Innigkeit sind, dass sie den bisherigen Trennungsversuchen wiederstanden. Die Aufhebung einer chemischen Verbindung ist die *Zersetzung, Decomposition;* die Verbindung wird *zersetzt, decomponirt;* sie zerfällt dabei in heterogene Stoffe, die man etwa *Zersetzungsstoffe* nennen könnte. Diese sind entweder *Zersetzungseducte* oder *Zersetzungsproducte.* Educte heifsen sie, wenn sie bereits vor der Zersetzung in der Verbindung enthalten waren und einen Theil derselben ausmachten; Producte sind während der Zersetzung neu entstandene Verbindungen. — Kohlensäure, welche sich beim Einwirken der Salzsäure auf kohlensauren Kalk entwickelt, ist ein Educt; diejenige, welche beim Erhitzen von Kohle mit Queck-

silberoxyd entsteht, ein Product. Ein Product ist immer ein zusammengesetzter Stoff; ein Educt kann einfach oder zusammengesetzt sein; letzteres, wenn die sich zersetzende Verbindung nähere und entferntere Bestandtheile enthält, wie kohlensaurer Kalk. — Je nach der Art der Zersetzung erhält man entweder bloſs Educte (Wasser durch den elektrischen Strom zersetzt), oder bloſs Producte (Wasser durch Phosphorkalium zersetzt) oder beide zugleich (Wasser durch Kalium zersetzt).

1. Bedingungen der chemischen Zersetzung.

Soll die Zersetzung einer Verbindung eintreten, so müssen den Kräften, welche ihre Bestandtheile zusammenhalten, überwiegende Kräfte entgegenwirken. Die meisten Zersetzungen werden durch einwirkende stärkere Affinitäten, hervorgebracht; doch auch einige andere Naturkräfte vermögen mitunter Zersetzung zu bewirken:

A. Durch den *Druck* lässt sich keine chemische Verbindung wägbarer Stoffe trennen, dagegen Verbindungen wägbarer Stoffe mit unwägbaren, wie mit Wärme. — Aus dem Schwamme lässt sich das Wasser auspressen, ein Beweis, dass der Druck eine durch Adhäsion bewirkte Verbindung aufzuheben vermag; aber der stärkste Druck treibt aus Gyps und andern Salzen, welche Krystallwasser enthalten, wofern hierbei nicht eine zur Schmelzung des Salzes hinreichende Temperaturerhöhung eintritt, kein Wasser aus. Man führte zwar an, aus Bleiamalgam und einigen andern Amalgamen lasse sich ein Theil des mit dem andern Metall verbundenen Quecksilbers auspressen. Allein dieses ist nur das überschüssige flüssig gebliebene Quecksilber, welches der starren proportionirten Verbindung noch adhärirte. — Dagegen zerfällt der Wasserdampf durch den Druck in tropfbares Wasser und frei werdende Wärme; und vielleicht gehört auch die Entwickelung von Licht, Wärme und Elektricität beim Drücken und Reiben verschiedener Stoffe hierher.

B. *Schwerkraft.* Wenn in einer flüssigen Verbindung ein leichterer und ein schwererer Stoff enthalten sind, so wäre es denkbar, dass sich bei längerer Ruhe ersterer mehr nach oben, letzterer mehr nach unten begäbe, so dass, wenn auch keine völlige Scheidung erfolgte, doch der obere Theil der Flüssigkeit reicher an dem leichteren, der untere reicher an dem schwerern Stoffe würde. Aber keine entscheidende Beobachtung stellt bis jetzt eine solche Wirkung der Schwerkraft auſser Zweifel. — Man will gefunden haben, dass in den Behältern, in welchen die gradirte Salzsoole aufbewahrt wird, die oberen Schichten derselben specifisch leichter, also salzärmer sind, als die unteren. Da jedoch dergleichen Behälter nicht auf einmal mit einer und derselben Soole gefüllt werden, sondern nach und nach mit verschieden stark gradirter, so lagern sich die minder stark gradirten Antheile über die schwereren und mischen sich in der Ruhe nur äuſserst langsam gleichförmig. Ebenso soll in Fässern aufbewahrter Branntwein in den obern Schichten weingeist- in den untern wasser-reicher geworden sein. Auch hier frägt es sich, ob das Fass nicht mit Antheilen Branntwein verschiedener Stärke gefüllt wurde, die sich übereinander lagerten. — Leblanc (*J. Phys.* 33, 376) fand, dass wenn sich in einer gesättigten Auflösung eines Salzes Krystalle desselben theils im oberen Theile der Flüssigkeit, theils auf dem Boden befinden, die ersteren sich allmälig lösen, und die letzteren in demselben Verhältniss wachsen, und zuletzt

auch die Krystalle auf dem Boden an ihrem oberen Ende ab, am unteren zu nehmen. Diese Erscheinung erklärt BERTHOLLET (*Stat Chim.* 1, 49) aus einer Senkung der Salztheilchen durch ihr Gewicht; sie lässt sich aber ungezwungen daraus erklären, dass die höheren Luftschichten, die das Gefäfs umgeben, wärmer sind, als die unteren, dass daher der obere Theil der Flüssigkeit ebenfalls wärmer ist, als der untere, daher das oben befindliche Salz löst, wodurch er schwerer wird, sich herabsenkt, auf dem Boden wider mehr abkühlt und Krystallmasse absetzt. — Es hält endlich schwer, Flintglas von überall gleicher Beschaffenheit zu erhalten; der untere Theil fällt leicht reicher an dem schwerern Bleioxyd aus, als der obere. Aber auch diese Erfahrung beweist nicht die Senkung des schwerern Stoffs aus dem einmal erzeugten gleichförmigen Gemische. Beim Erhitzen eines Gemenges von Bleioxyd, Kieselerde und Alkali schmilzt das Bleioxyd zuerst, und senkt sich, bevor es noch in gleichförmige Verbindung mit den übrigen Ingredienzien tritt. Später schmelzen auch diese; aber da sich verschieden schwere Flüssigkeiten in der Ruhe nur langsam mischen, und hier noch die grofse Zähigkeit der geschmolzenen Masse die gleichförmige Mischung erschwert, so kann diese nur durch ein wiederholtes sorgfältiges Rühren hervorgebracht werden. Ist diese aber einmal bewirkt, so ist anzunehmen, dass das Glas, auch längere Zeit in der Ruhe der Schmelzhitze ausgesetzt, seine Gleichförmigkeit behalten werde. Dieses ergibt sich aus FARADAY's (*Pogg.* 18, 515) Vorschrift für die Bereitung des Flintglases, so wie aus FRAUENHOFER's Angabe, eine 400 ℔ schwere Masse von Flintgas erhalten zu haben, die sich im oberen Theile verhielt wie im unteren, was bei der langen Zeit, welcher eine solche Masse zum Erstarren bedarf, nicht denkbar wäre, wenn man die Senkung des Bleioxydes aus der einmal erzeugten gleichförmigen Verbindung für möglich hält.

C. Von viel entschiedenerm Einflusse auf die Aufhebung, wenigstens der loseren Verbindungen, scheint die *Cohäsion* zu sein. Die hierüber bis auf die neueste Zeit gültig gewesene Ansicht ist folgende: Bei der Auflösung eines starren Stoffs in einer Flüssigkeit wirkt die Cohäsion des ersteren der Auflösung entgegen; beide Kräfte setzen sich mit einander ins Gleichgewicht; im Verhältniss, als die Flüssigkeit immer mehr vom starren Körper aufnimmt, mindert sich ihr Bestreben noch mehr aufzulösen, oder ihre Affinität zu demselben, und ist am Ende nicht bedeutender, als das Bestreben der Theile des starren Körpers, vereinigt zu bleiben, oder seine Cohäsion, womit die weitere Auflösung aufhört. Da jedoch durch Temperaturerhöhung die Cohäsion des starren Körpers vermindert zu werden pflegt, so tritt beim Erwärmen bis zu einem gewissen Puncte meistens eine neue Auflösung ein, bis die Affinität der Flüssigkeit durch diese neue Aufnahme des starren Körpers so weit abgenommen hat, dass ihr die Cohäsion desselben wider das Gleichgewicht zu halten vermag. Wird nun eine solche in der Wärme gesättigte Lösung wider auf ihren vorigen Punct abgekühlt, so erlangt der starre Körper wieder seine frühere Cohäsion; es scheidet sich ein Theil desselben aus, um sich zu gröfsern, meist krystallischen Massen zu vereinigen, und es bleibt nur so viel gelöst, wie die Flüssigkeit bei dieser niederen Temperatur unmittelbar von ihm aufgenommen haben würde. Diese Abscheidung heifst die *freiwillige* oder *falsche Nieder-*

schlagung, Praecipitatio spontanea, sofern sie erfolgt, ohne dass ein fremder Körper zur Auflösung gefügt wird.

Diese Niederschlagung durch Abkühlung zeigt sich bei den Auflösungen der meisten Salze in Wasser und Weingeist, verschiedener Campher- und Fett-Arten in Weingeist und Aether u. s. w. Lösungen in Wasser, welche letzteres in Ueberschufs enthalten, lassen unter 0° oft einen Theil desselben als Eis anschiefsen, während eine concentrirtere Lösung bleibt, denn in der Kälte kann auch die Cohäsion des Eises seine Affinität zum Salze überwiegen. Während daher eine gesättigte Lösung beim Erkalten Salz absetzt, so scheidet sich aus der verdünnten bei hinreichender Kälte Eis aus; eine gesättigte Kochsalzlösung endlich erstarrt bei — 20° völlig zu einem Gemenge von Eis und Krystallwasser haltendem Kochsalz. — Der Eisessig gefriert schon bei + 15° C.; aus einem Gemisch desselben mit $\frac{1}{9}$ Wasser gefriert in stärkerer Kälte Eisessig heraus und es bleibt eine Verbindung von Eisessig mit Wasser flüssig; bei mehr Wasser gefriert nichts heraus; bei noch mehr Wasser gefriert dieses zum Theil heraus, während eine concentrirtere Essigsäure bleibt. Wird der mit $\frac{1}{9}$ Wasser gemischte Eisessig, statt ihn abzukühlen, bei + 15° einem Druck von 1100 Atmosphären ausgesetzt, so krystallisiren nach PERKINS (*Schw.* 39, 361) in einigen Minuten ungefähr $\frac{7}{8}$ zu Eisessig. Es scheint hiernach, dass ein stärkerer Druck gleich einer gröfseren Kälte die Cohäsion vermehrt.

Hierbei kommen folgende Anomalien vor: Einige starre Körper, wie Kalk und citronsaurer Kalk, sind in kaltem Wasser reichlicher löslich, als in heifsem; daher trübt sich die in der Kälte gesättigte Lösung beim Erhitzen und klärt sich wieder beim Erkälten. — Fügt man zu der Auflösung des Chlorcalciums oder des salpetersauren Kalkes in absolutem Weingeiste nur so viel Aether, dass nur ein Theil dieser Körper gefällt wird, so trübt sich das Gemisch von Weingeist und Aether bei jedesmaligem Erwärmen, schon durch die Hand, bis zur Undurchsichtigkeit durch Fällung des noch gelöst gebliebenen Kalksalzes und wird beim Erkalten wieder klar. DÖBEREINER (*Ann. Pharm.* 14, 249). — Wässriges Kali löst in der Kälte sehr viel weinsauren Kalk auf; die klare Lösung gesteht bei jedesmaligem Erhitzen zu einer weifsen kleisterartigen Masse, wird aber in der Kälte allmälig wieder klar und flüssig. LASSONNE, OSANN. — Die Löslichkeit des Glaubersalzes in Wasser nimmt beim Erwärmen bis zu 33° in raschem Verhältnisse zu, aber von diesem Puncte an wieder ab; bei 33° mit Glaubersalz gesättigtes Wasser gibt daher sowohl beim Erkälten Krystalle (und zwar wasserhaltende), als beim stärkern Erhitzen (und zwar wasserfreie).

Aehnliche Anomalien kommen bei den Auflösungen tropfbarer Stoffe in tropfbaren vor: Coniin, bei gewöhnlicher Temperatur mit Wasser geschüttelt, nimmt davon eine kleine Menge auf; die klare Flüssigkeit trübt sich bei jedesmaligem Erwärmen, schon mittelst der Hand, durch Ausscheidung von Wasser, und klärt sich wieder beim Erkalten. GEIGER. — Das Animin löst sich in 20 Theilen kalten Wassers; die Auflösung trübt sich bei jedesmaligem Erhitzen durch Ausscheidung von Animin, was sich beim Erkalten wieder löst. UNVERDORBEN. — Aus einer Auflösung von Chlorcalcium in einem Gemisch von Wasser und Essiggeist scheidet sich bei jedesmaligem Erhitzen Essiggeist als eine aufschwimmende Schicht aus. LIEBIG u. PELOUZE (*Ann. Pharm.* 19, 287).

Folgende Beobachtungen von GAY-LUSSAC (*Ann. Chim. Phys.* 70, 407, auch *J. pr. Chem.* 18, 193) machen es zweifelkaft, ob die Cohäsion bei den freiwilligen Niederschlagungen eine so grofse Rolle spielt, wie bis dahin angenommen wurde, und lassen vermuthen, dass hierbei die verschiedene Temperatur auf eine noch unerklärte Weise wirkt. Da Ceten, Paraffin und Talgsäure noch unter dem Siedpuncte des Wein-

geistes schmelzen, so lässt sich ihre Löslichkeit in denselben bei Temperaturen vergleichen, bei welchen sie starr und bei welchen sie flüssig sind. Nach Obigem wäre anzunehmen, dass die Löslichkeit dieser Stoffe im geschmolzenen Zustand viel bedeutender sein müsse, als unter ihrem Schmelzpuncte, weil die Cohäsion eines starren Körpers viel gröfser ist, als die eines tropfbaren. Aber nach Gay-Lussac nimmt die Löslichkeit dieser Stoffe mit der Temperaturerhöhung in einer regelmäfsigen Progression zu, ohne dass bei ihrem Schmelzpuncte auf einmal eine viel gröfsere Löslichkeit einträte. Also hat nach Gay-Lussac die Löslichkeit der Stoffe nichts mit der Cohäsion zu schaffen, sondern blofs mit der Temperatur. Die Stoffe verhalten sich bei ihrer Lösung, wie bei ihrer Verdunstung; der Wasserdampf z. B. hat bei 0° dieselbe Tension, er bilde sich aus Wasser oder aus Eis.

D. Einige Erfahrungen scheinen zu beweisen, dass auch die *Adhäsion* im Stande ist, lose chemische Verbindungen aufzuheben. — Wenn man durch reinen Quarzsand Essig filtrirt, so ist die zuerst durchgehende Flüssigkeit fast aller Säure beraubt, und erst, nachdem sich der Sand hinreichend mit Säure beladen hat, geht der Essig unverändert hindurch. Mit Wasser verdünnter Kartoffelbranntwein, durch Quarzsand filtrirt, liefert zuerst reines Wasser, dann Wasser mit Weingeist, seines Fuselöls beraubt; dann das unveränderte Gemisch. Auch Holzspäne entziehen dem Essig anfangs fast alle seine Säure, und noch stärker wirkt die Holzkohle. Wagenmann (*Pogg.* 24, 600). Die letzteren 2 Stoffe möchten wohl durch Affinität wirken. — Auch Sömmerring's Erfahrung (s. *Weingeist*), nach welcher aus einem in eine Thierblase eingeschlossenen Gemisch von Wasser und Weingeist fast blofs Wasser verdunstet, gehört hierher, wenn man annimmt, das Wasser werde von der Blase nicht durch Affinität, sondern durch Adhäsion aufgenommen, und gelange so an die andere Fläche, wo es an der Luft verdunstet.

E. Eine noch zweifelhafte Zersetzungsweise ist die durch die *Contactwirkung (action de présence)* oder durch die *katalytische Kraft*. Hierunter verstehen Mitscherlich (*Pogg.* 31, 281) und Berzelius (Jahresbericht 15, 237) die Erscheinung, dass ein mit einer Verbindung in Berührung gebrachter fester oder tropfbarer Körper eine Zersetzung derselben, die *Katalyse,* veranlasst, ohne hierbei irgend eine chemische oder mechanische Aenderung zu erleiden, oder wenigstens, wenn eine chemische Aenderung eintritt, ohne doch etwas von den Bestandtheilen der Verbindung aufzunehmen. Die *Contactsubstanz,* oder der *katalytische Körper* bewirkt durch seine blofse Gegenwart, nicht durch seine Affinität, dass sich in der davon berührten Verbindung durch Erregung der schlummernden Affinitäten die Elemente nach andern Verhältnissen vereinigen, nach welchen eine gröfsere elektrochemische Neutralisirung erfolgt. Berzelius betrachtet die katalytische Kraft als eine eigenthümliche elektrochemische Aeufserungsweise.

Man kann folgende Fälle hierher rechnen: Das Wasserstoffhyperoxyd, HO^2, hält sein zweites Atom Sauerstoff höchst lose gebunden, und entwickelt es schon bei gewöhnlicher Temperatur unter langsamen Blasenwerfen. Viele Metalle und Metalloxyde, in Pulvergestalt hinzugebracht bewirken eine heftige Entwicklung des Sauerstoffgases, ohne dabei Sauer-

stoff aufzunehmen, oder sonst eine Aenderung zu erleiden, aufser, dass einige Oxyde, wie das des Silbers, zugleich auch ihren Sauerstoff verlieren. Nach Berzelius wirkt hierbei die katalytische Kraft. Wahrscheinlicher ist folgende Erklärung Liebigs (*Ann. Pharm.* 2,22): Pulverige und eckige Körper beschleunigen die Entwicklung eines von einer tropfbaren Flüssigkeit absorbirten Gases (s. *Wärme.*); sie äufsern diese Wirkung auch auf das Wasserstoffhyperoxyd; mit der beschleunigten Gasentwicklung ist Erhitzung verknüpft, diese beschleunigt wieder die Entwicklung, und so steigert sich dieses im Cirkel bis zu einer schwachen Explosion. — Ferner sind zu den katalytischen Zersetzungen gezählt worden: Die rasche Zersetzung des wässrigen stickschwefelsauren Ammoniaks in Stickoxydulgas und schwefelsaures Ammoniak (die auch von selbst langsam erfolgt) durch Platinschwamm, Silberoxyd u. s. w.; — das Zerfallen des Wasserstoffschwefels, S^5H, in sich entwickelndes Hydrothiongas, SH, und zurückbleibenden Schwefel durch Berührung mit Alkalien, Chlorcalcium u s. w.; — die Zersetzung des Weingeists in Aether und Wasser durch Vitriolöl; — die des in Wasser gelösten Zuckers in Kohlensäure und Weingeist durch Ferment; — die Umwandlung des Weingeists in Essigsäure durch Ferment; — die Umwandlung des Stärkmehls in Zucker durch verdünnte Schwefelsäure oder durch Diastas; — die Zersetzung des in Wasser gelösten Harnstoffes in kohlensaures Ammoniak durch Thierschleim; s. diese Stoffe. — Der Vorgang bei diesen Umwandlungen lässt jedoch theils andere Erklärungen zu, theils liegt er noch nicht so klar vor Augen, dass man dadurch zur Annahme einer solchen Contactwirkung oder katalytischen Kraft, welche ohnehin nur das Factum bezeichnet, ohne es zu erklären, bewogen werden könnte.

F. Wie ein im Verbindungsact begriffener Körper einen andern veranlassen kann, ebenfalls eine Verbindung einzugehen (S. 38), eben so theilt eine in der Zersetzung begriffene Verbindung diese Thätigkeit einer andern mit. Liebig. Wie und Warum? bleibt freilich unerklärt. — Wenn Wasserstoffhyperoxyd in Berührung mit Silberoxyd sein zweites Atom Sauerstoff entwickelt, so veranlasst es zugleich das Silberoxyd zur Entwicklung seines Sauerstoffes. — Die Weingährung lässt sich nach dieser Ansicht daraus erklären, dass das im Zersetzungsacte begriffene Ferment den Zucker in die Zersetzung hineinzieht, der dann in Kohlensäure und Weingeist zerfällt. Eben so erklärt sich hiernach das Zerfallen des Harnstoffes in Ammoniak und Kohlensäure durch Thierschleim, des Asparagins durch Hefe in asparagsaures Ammoniak, des Amygdalins durch Hefe und Zucker in Blausäure und andere Zersetzungsproducte. Liebig.

G. Auch die *Lebenskraft* der Pflanzen und Thiere äufsert auf die chemischen Verbindungen einen zersetzenden Einflufs. — Am merkwürdigsten ist die unter Einwirkung des Lichtes in den grünen Pflanzentheilen erfolgende Zersetzung der Kohlensäure in Sauerstoffgas und in Kohlenstoff, der sich mit gewissen Mengen von Wasserstoff und Sauerstoff des Pflanzensaftes zu mannigfachen organischen Verbindungen vereinigt.

H. Die meisten und wichtigsten Zersetzungen chemischer Verbindungen werden jedoch dadurch hervorgebracht, dass zu ihnen andere Stoffe treten, deren *überwiegende Affinität* unter Aufhebung der alten Verbindungen neue erzeugt. Zur Einleitung dieser Zersetzungen sind dieselben Bedingungen zu erfüllen, wie zur Einleitung chemischer Verbindungen (S. 36); namentlich unmittelbare Berührung und flüssiger Zustand, wenigstens des einen Stoffes, daher auch hier häufig

Schmelzung oder Dampfbildung durch höhere Temperatur vorausgehen muss, und eine *Zersetzung auf nassem Wege* von der *auf trockenem Wege* unterschieden wird.

Auch hier bedarf es in einigen Fällen nicht des flüssigen Zustandes. So zersetzt der Kalk das salzsaure Ammoniak beim trocknen Zusammenreiben in gewöhnlicher Temperatur; und das Kochtalz das schwefelsaure Quecksilberoxyd in einer zur Schmelzung nicht hinreichenden Hitze. Auch zersetzt sich der Borax beim Zusammenreiben mit salpetersaurem Bleioxyd oder Silberoxyd, so wie mit schwefelsaurem Zinkoxyd oder Kupferoxyd, und der krystallisirte salzsaure Baryt beim Zusammenreiben mit salpetersaurem Natron, indem hier durch Freiwerden des Krystallwassers des Boraxes oder salzsauren Barytes eine feuchte Masse entsteht. Auch können bei Gegenwart von Wasser 2 darin unlösliche starre Stoffe auf einander zersetzend wirken, wenn dabei ein in Wasser lösliches Zersetzungsproduct entsteht, z. B. Berlinerblau mit Kreide oder Quecksilberoxyd.

Umgekehrt zeigt sich öfters die Anomalie, dass, wenn gleich der eine Stoff flüssig ist, doch nicht eher Zersetzung eintritt, als bis eine gewisse Menge Wasser hinzugefügt wird. Diese Erscheinung ist in vielen Fällen mit Braconnot daraus erklärlich, dass auf der Oberfläche des festen Körpers ein in der concentrirten Säure oder ihrem Gemisch mit Weingeist unlösliches Zersetzungsproduct entsteht, welches als eine zwar sehr dünne, aber für die Flüssigkeit undurchdringliche Schicht, die weitere Berührung zwischen Säure und festem Körper aufhebt; indem bei Wasserzusatz diese Schicht gelöst wird, kann die Zersetzung weiter schreiten. Ob in einigen dieser Fälle auch elektrische Modificationen der Metalle eintreten, wodurch sie ihre Neigung, sich mit dem Sauerstoff zu vereinigen, temporär verlieren, wie Wetzlar, Schönbein u. A. annehmen, ist noch bestimmter auszumitteln. — Vitriolöl, mit der 6fachen Menge absoluten Weingeistes gemischt, zersetzt kein trocknes kohlensaures Salz. — Absoluter Weingeist, welcher Hydrochlorgas absorbirt hat, zersetzt nicht das kohlensaure Kali, aber leicht andere kohlensaure Salze. — Während verdünnte Salpetersäure mit der gröfsten Heftigkeit an die meisten Metalle ihren Sauerstoff abtritt, wirkt die sehr concentrirte auf Wismuth sehr schwach, auf Zinn, Eisen, Blei und Silber gar nicht ein und die Metalle behalten darin ihren vollen Metallglanz; das Eisen wird durch die concentrirte Salpetersäure in einen *passiven* Zustand übergeführt, so dass es jetzt auch auf verdünnte Salpetersäure nicht mehr zersetzend wirkt, lässt sich aber durch verschiedene Mittel wieder in den gewöhnlichen *activen* Zustand zurückführen, sei es, sofern hierbei der undurchdringliche Ueberzug entfernt, oder der eigenthümliche elektrische Zustand aufgehoben wird. Denselben Zustand erlangt das Eisen in wässrigem salpetersauren Silberoxyd. — Concentrirte Salpetersäure zersetzt nicht das kohlensaure Bleioxyd und selbst in der Siedhitze nicht den kohlensauren Baryt und Kalk, wohl weil salpetersaures Bleioxyd, Baryt oder Kalk nicht in concentrirter Salpetersäure löslich sind; dagegen wird kohlensaures Kali rasch zersetzt, denn das salpetersaure Kali ist leicht in concentrirter Salpetersäure löslich. Mit absolutem Weingeist gemischte Salpetersäure dagegen zersetzt nicht das kohlensaure Kali, vielleicht weil das salpetersaure Kali in dem weingeistigen Gemisch nicht löslich ist, langsam das kohlensaure Natron, Baryt und Strontian, sogleich den kohlensauren Kalk, wohl sofern der salpe-

tersaure Kalk sich leicht in Weingeist löst. — In absolutem Weingeist gelöste Kleesäure zersetzt nicht kohlensanres Kali und Kalk, aber kohlensauren Baryt, Strontian und Bittererde (wiewohl auch die Verbindungen dieser letztern 3 Salzbasen mit Kleesäure in dem weingeistigen Gemisch nicht löslich sind). — Die Auflösung der Traubensäure oder der Weinsäure in Weingeist zersetzt kein kohlensaures Salz; die der Citronsäure zersetzt nicht kohlensauren Baryt, Strontian und Kalk, langsam kohlensaure Bittererde, schneller kohlensaures Kali. — Eisessig zersetzt selbst beim Kochen nicht den kohlensauren Kalk; jedoch die meisten übrigen kohlensauren Salze, nur langsamer, als beim Wasserzusatz. Mit absolutem Weingeist gemischter Eisessig zersetzt kein kohlensaures Salz, bis Wasser hinzugefügt wird. — Sind beide Stoffe flüssig, so ist kein Wasserzusatz nöthig; so fällt in absolutem Weingeist gelöste verwitterte Kleesäure den in absolutem Weingeist gelösten salpetersauren Kalk. — Das Ausführlichere s. bei den genannten Säuren und Metallen und bei Weingeist. Ueber die Wirkungen der Säuren auf Metalle vergl: Keir (*Schw.* 53, 154). — Herschel (*Pogg.* 32, 211, auch *Ann. Pharm.* 10, 250). — Wetzlar (*Schw.* 49, 470; 50, 88 u. 129; 56, 206). — Berzelius (*Jahresber.* 8, 104). — Schweigger Seidel (*Schw.* 53, 167). — Dumas (*Ann. de l'Industrie franç.* 1829 Mai; Ausz. *Schw.* 57, 23). — Schönbein (*Phil. Mag. J.* 9, 53; *Pogg.* 37, 390 u. 590; 38, 444 u. 492; 39, 137, 342 u. 351; 40, 193; 41, 41; 43, 1). — Faraday (*Phil. Mag. J.* 9, 57; 10, 175). — Mousson (*Bibl. univ. N. S.* 5, 165, auch *Pogg*, 39, 330). — Andrews (*Phil. Mag. J.* 12, 305, auch *Pogg.* 45, 121). — Noad (*Phil. Mag. J.* 10, 267; 12, 48; 15, 292, Ausz. *Pogg.* 15, 292). — Ueber die Wirkungen der Säuren auf kohlensaure Salze vergl. Berthollet (*Statique chim.* 2, 50). — Pelouze (*Ann. Chim. Phys.* 50, 314, auch *Pogg.* 26, 343, auch *Ann. Pharm.* 5, 260; — *Ann. Chim. Phys.* 50, 434; — *J. Chim. med.* 9, 491). — Leroy (*J. Chim. med.* 9, 489). — Braconnot (*Ann. Chim. Phys.* 52, 286, auch *Pogg* 29, 173). — Kuhlmann (*Ann. Chim. Phys.* 67, 209, auch *Ann. Pharm.* 27, 22, auch *J. pr. Chem.* 14, 502).

So wie ferner die einfache Bildung von Verbindungen oft eine höhere Temperatur erheischt, als durch welche der flüssige Zustand der zu verbindenden Stoffe bewirkt wird (S 36, D), so auch bei vielen von Zersetzungen begleiteten Verbindungen. — Erst in der Glühhitze zersetzt das Sauerstoffgas das Ammoniakgas in Wasser und Stickgas und die Kohle den Wasserdampf in Kohlenoxyd- und Wasserstoff-Gas.

Auch hier können bisweilen Licht und Elektricität eine höhere Temperatur ersetzen. (s. *Chemische Wirkungen des Lichts und der Elektricität*).

Es folgen hier einige der wichtigeren Fälle von Zersetzung einer Verbindung durch gröfsere Affinität hinzutretender Stoffe:

1) Die Verbindung AB zersetzt sich beim Hinzutreten von C in die Verbindung AC und in freiwerdendes B. Schema 1. *) *Einfache Wahlverwandschaft, Attractio electiva simplex.* Hierher gehörende Zersetzungen, bei welchen die Wärme einen der 3 auf einander wirkenden Stoffe abgibt sind folgende: AB sei

*) Tafel 3. Die punctirten Linien bezeichnen die aufgehobenen, die ausgezogenen Linien bezeichnen die neu erzeugten Verbindungen.

Wasser, d. h. Wärme + Eis; C sei gefrornes Quecksilber; es entsteht flüssiges Quecksilber und Eis. *Sch.* 2. — AB sei Goldoxyd, d. h. Sauerstoff + Gold; C sei Wärme, als Glühhitze einwirkend; es entsteht Sauerstoffgas (Sauerstoff + Wärme) und metallisches Gold. *Sch.* 3. — Eben so zerfällt der kohlensaure Kalk in der Glühhitze in kohlensaures Gas und Kalk; desgl. Arsenikwasserstoffgas in der Glühhitze in Wasserstoffgas, welches für sich eine gröfsere Ausdehnung hat, und daher auch wahrscheinlich mehr Wärme bindet, als in der Verbindung mit Arsenik, und in metallisches Arsenik. — AB sei Hydrochlorgas (Hydrochlor + Wärme); C sei Wasser; das Wasser bildet mit dem Hydrochlor wässriges Hydrochlor unter Entbindung der Wärme. *Sch.* 4.

Fälle, in welchen alle 3 Stoffe wägbar sind: Schwefelsilber wird beim Glühen an der Luft zu schwefliger Säure und metallischem Silber, *Sch.* 5. — Zinkoxyd wird durch Kohle in der Glühhitze in Kohlenoxyd und Zink zersetzt. *Sch.* 6. — Kupferoxyd wird dadurch in kohlensaures Gas und Kupfer zersetzt. *Sch.* 7. — Aus glühendem Kali (KO) treibt Chlorgas Sauerstoffgas, Chlorkalium erzeugend. *Sch.* 8. — Hydrochlor bildet mit Zink Chlorzink unter Freiwerden des Wasserstoffgases. *Sch.* 9 — Eisen zersetzt das Chlorsilber bei Gegenwart von Wasser in Chloreisen und Silber. *Sch.* 10. — Zinnober (HgS) mit Eisen geglüht, liefert Schwefeleisen und Quecksilber. *Sch.* 11. — Aus kohlensaurem Kalk entwickelt Schwefelsäure, unter Bildung von schwefelsaurem Kalk, kohlensaures Gas. *Sch.* 12. — Aus wässrigem salpetersauren Silberoxyd fällt Kali Silberoxyd unter Bildung von salpetersaurem Kali. *Sch.* 13 — Eine Auflösung von Harz in Weingeist zerfällt durch Wasser in verdünnten Weingeist und niederfallendes Harz. Umgekehrt wird in Wasser gelöstes Glaubersalz durch Weingeistzusatz fast ganz gefällt. Die Verbindung des Weingeists mit viel Wasser hat nämlich kaum noch Affinität zum Harz, und die des Wassers mit viel Weingeist kaum noch zum Glaubersalz.

Bisweilen entzieht C der Verbindung AB blofs einen Theil von A, so dass sich eine Verbindung von B mit weniger A auscheidet. So verwandelt glühendes Zink das kohlensaure Gas unter Entziehung der Hälfte seines Sauerstoffes in Kohlenoxydgas. *Sch.* 14. — Das erzeugte AC kann sich dann noch mit dem AB, welches einen Theil seines A verloren hat, vereinigen. So bildet Zink mit wässriger schwefliger Säure unterschwefligsaures Zinkoxyd. *Sch.* 15. — Oder C entzieht der Verbindung AB alles A nebst einem Theil von B, und scheidet nur einen Theil von B aus. So bildet Schwefelsäure, mit Manganhyperoxyd erhitzt, schwefelsaures Manganoxydul und treibt die Hälfte des Sauerstoffes als Gas aus. *Sch.* 16.

Die Zersetzung von AB durch C erfolgt bisweilen bei Gegenwart einer vierten Materie D, welche zuerst mit AB verbunden ist, und sich dann mit AC vereinigt. Wasser (AB), mit Schwefelsäure (D) gemischt, liefert mit Zink (C) schwefelsaures Zinkoxyd und Wasserstoffgas. *Sch.* 17. — Dieselbe Bewandtniss hat es mit allen Entwicklungen von Wasserstoffgas, welche beim Auflösen eines Metalles in wässrigen Sauerstoffsäuren oder Alkalien eintreten. — Auch gehören hierher alle Fällungen der Metalle aus den Auflösungen ihrer Oxyde in Sauerstofsäuren oder Alkalien durch andere Metalle im metallischen Zustande; an die Stelle des Wasserstoffes von *Sch.* 17 tritt hier ein Metall. So liefert schwefelsaures Kupferoxyd mit Zink schwefelsaures Zinkoxyd und Kupfer, *Sch.* 18; eben so salpetersaures Silberoxyd mit Kupfer salpetersaures Kupferoxyd und Silber. *Sch.* 19. — Die mit Natron verbundene Kohlensäure wird durch Phosphor in der Glühhitze in phosphorsaures Natron und in Kohle zersetzt. *Sch.* 20.

Bisweilen wird nur ein Theil der Verbindung AB zersetzt, und der andere Theil, der die Stelle der Materie D vertritt, vereinigt sich mit dem gebildeten AC. Kalium, in kohlensaurem Gas erhitzt, scheidet Kohle

aus, und bildet Kali, welches die unzersetzt gebliebene Kohlensäure aufnimmt. *Sch.* 21. — Chlor vereinigt sich unter Stickgasentwicklung mit dem Wasserstoff eines Theiles des Ammoniaks zu Hydrochlor, welches sich dann mit dem übrigen Ammoniak zu Salmiak verbindet. *Sch.* 22.

Dasselbe kommt zuweilen mit der Abänderung vor, dass C dem zersetzt werdenden Theile von AB nur einen Theil von A entzieht. Quecksilber mit Schwefelsäure erhitzt, liefert schwefelsaures Quecksilberoxyd und schweflige Säure *Sch.* 23. — Kupfer liefert mit Salpetersäure salpetersaures Kupferoxyd und Stickoxydgas. *Sch.* 24. — Zink gibt mit verdünnter Salpetersäure salpetersaures Zinkoxyd und Stickoxydulgas. *Sch.* 25.

2) Die Verbindung AB zersetzt sich mit C in 2 neue Verbindungen AC und BC. *Sch.* 26. — Beim Glühen des Quecksilberoxyds entsteht Quecksilberdampf (Quecksilber + Wärme) und Sauerstoffgas (Sauerstoff + Wärme). — Schwefelkohlenstoff, in Sauerstoffgas verbrannt, liefert schweflige Säure und Kohlensäure. *Sch.* 27. — Schwefelantimon, an der Luft erhitzt, liefert schwefligsaures Gas und antimonige Säure. *Sch.* 28. Aehnlich verhalten sich viele andere Schwefelmetalle. — Chlorgas zersetzt das Schwefelantimon in Chlorschwefel und Chlorantimon, *Sch.* 29, und verhält sich gegen viele andere Schwefelmetalle ähnlich. — Bisweilen vereinigt sich die Verbindung AC mit der Verbindung BC. So liefert Schwefelkupfer beim Erhitzen an der Luft schwefelsaures Kupferoxyd. *Sch.* 30.

Dieselbe Zersetzung erfolgt oft bei Gegenwart einer vierten, mit AB verbundenen, Materie D, mit der sich dann die eine der 2 neuen Verbindungen AB oder AC, oder auch beide, jede für sich, vereinigen. — Quecksilber bildet mit wässrigem salpetersauren Silberoxyd salpetersaures Quecksilberoxydul und Silberamalgam (*Dianenbaum*). *Sch.* 31. — Wasser wird durch Phosphor bei Gegenwart von Kali in phosphorsaures Kali und Phosphorwasserstoffgas zersetzt. *Sch.* 32. — Wässriges Kali bildet mit Chlor chlorsaures Kali und salzsaures Kali. *Sch.* 33. Nimmt man bei diesem Process an, nicht Wasser, sondern Kali werde zersetzt, und es entstehe nicht salzsaures Kali, sondern Chlor-Kalium, so ist das *Sch.* 34 zu substituiren. Dem Chlor ganz gleich verhalten sich Brom und Iod gegen das Kali. — Aehnlich verhält sich der Schwefel gegen Kalk (oder Kali) bei Gegenwart von Wasser; je nachdem man die Bildung von Wasserstoffschwefelkalk oder von Fünffach-Schwefelcalcium annimmt, entspricht das *Sch.* 35 oder 36. — Bei *Sch.* 34 und 36 ist die vierte Materie ein Theil der Verbindung AB, welcher unzersetzt bleibt. Dasselbe ist der Fall bei der Zersetzung von Kali durch überschüssigen Schwefel in der Glühhitze in Fünffachschwefelkalium und schwefelsaures Kali. *Sch.* 37.

Bisweilen ist ein vierte Materie D vor der Zersetzung mit AB vereinigt und wird bei der Zersetzung in Freiheit gesetzt: In Wasser gelöstes schwefelsaures Ammoniak wird durch Chlor in Salzsäure, Chlorstichstoff und freie Schwefelsäure (D) zersetzt. *Sch.* 38.

3) Zu der Verbindung AB tritt die Verbindung CD und es bilden sich 2 neue Verbindungen AC und BD. Dieser sehr häufige und wichtige Fall heifst die Zersetzung durch *doppelte Wahlverwandtschaft, durch doppelte Affinität, Attractio electiva duplex. Sch.* 39.

Fünffach-Chlorphosphor zerfällt mit Wasser in Salzsäure und Phosphorsäure. *Sch.* 40. — Hydrothion liefert mit Bleioxyd: Schwefelblei und Wasser, *Sch.* 41; mit Zinnoxyd Zweifachschwefelzinn und Wasser, *Sch.* 42; mit arseniger Säure: Dreifachschwefelarsenik und Wasser, *Sch.* 43;

mit Arseniksäure: Fünffachschwefelarsenik und Wasser, *Sch.* 44; gleich dem Hydrothion verhalten sich die übrigen Wasserstoffsäuren gegen Metalloxyde. — Dreifachschwefelantimon zerfällt beim Erhitzen mit Einfachchlorquecksilber in Dreifachchlorantimon und in Schwefelquecksilber. *Sch.* 45.

Vorzüglich häufig kommt die Zersetzung durch doppelte Affinität bei Salzen vor (worin als nähere Bestandtheile eine Säure und eine Salzbasis). Zwei Salze, welche sowohl verschiedene Säuren als Basen enthalten, tauschen oft ihre Bestandtheile aus, so dass sich die Säure des ersten Salzes mit der Basis des zweiten und die Basis des ersten mit der Säure des zweiten vereinigt. Diese Zersetzung wird seltener beim Zusammenschmelzen der Salze wahrgenommen, weil, falls ein Austausch eintritt, häufig die 2 neu gebildeten Salze zusammenschmelzen; dagegen vorzüglich beim Zusammenbringen der in Wasser oder einer andern geeigneten Flüssigkeit gelösten Salze. Sind dann die neugebildeten Salze ebenfalls löslich, so erkennt man die Zersetzung aus der Beschaffenheit der Krystalle, die man beim Verdunsten oder Erkälten erhält; häufig jedoch ist das eine der neuerzeugten Salze wenig oder gar nicht in dem angewandten Menstruum löslich, fällt daher nieder und gibt hierdurch die erfolgte Zersetzung zu erkennen. — Mischt man wässrige Lösungen von kohlensaurem Kali und schwefelsaurem Natron, dampft ab und erkältet, so erhält man zuerst Krystalle von schwefelsaurem Kali, dann von kohlensaurem Natron. *Sch.* 46. — Salpetersaurer Baryt und schwefelsaures Natron, in wässriger Lösung gemischt, geben salpetersaures Natron, welches gelöst bleibt und schwefelsauren Baryt, welcher augenblicklich als unlösliches weifses Pulver niederfällt. *Sch.* 47. — Eben so gibt wässriges kohlensaures Kali mit wässrigem salpetersauren Kalk einen dicken Niederschlag von kohlensaurem Kalk, während salpetersaures Kali in der Flüssigkeit bleibt. *Sch.* 48. — Auch kann sich ein gelöstes Salz mit einem unlöslichen zersetzen, z. B. kohlensaures Natron mit schwefelsaurem Bleioxyd in schwefelsaures Natron und kohlensaures Bleioxyd.

Hierher gehört Richters *Neutralitätsgesetz*. Richter (*Beiträge* 4, 66) fand, dass wenn sich 2 Salze wechselseitig zersetzen, welche für Pflanzenfarben neutral sind (S. 92), die beiden neu entstehenden Salze es ebenfalls sind. Hieraus folgerte er, dass, wenn die Säure des ersten Salzes, durch Aufnahme einer bestimmten Menge Basis aus dem zweiten, aus diesem eine bestimmte Menge Säure disponibel mache, diese gerade hinreiche, um mit der disponibeln Menge Basis des ersten Salzes ebenfalls eine neutrale Verbindung einzugehen. Dieses wichtigen Grundsatzes bediente er sich bei seinen stöchiometrischen Berechnungen; die Erfahrung erklärt sich nunmehr einfach aus der oben entwickelten atomistischen Lehre. Gewöhnlich findet neutraler Zustand der Salze statt, wenn sie auf 1 Atom Säure 1 Atom Basis halten. Sind nun 2 Salze auf diese Art zusammengesetzt, und zersetzen sich, so verbindet sich gerade 1 Atom Säure des ersten Salzes mit 1 Atom Basis des zweiten und 1 Atom Basis des ersten Salzes mit 1 Atom Säure des zweiten; somit entstehen wieder 2 neutrale Verbindungen. In Fällen jedoch, wo das neugebildete unlösliche Salz nach anderer Atomzahl zusammengesetzt ist, als das frühere derselben Säure, treten Ausnahmen vom Neutralitätsgesetz ein. So enthält das gewöhnliche phosphorsaure Natron 1 Atom Phosphorsäure auf 2 Atom Natron; wird es durch salpetersaures Silberoxyd (worin eine gleiche Zahl von Atomen) zersetzt, so fällt eine Verbindung von 1 At. Phosphorsäure mit 3 At. Silberoxyd nieder; diese waren aber mit 3 At. Salpetersäure verbunden, und diese treten nun an die 2 At. Natron; da aber 2 At. Natron blofs 2 At. Salpetersäure zur Neutralisation nöthig haben, so wird die Flüssigkeit sauer. *Sch.* 49.

Zu Zersetzungen durch doppelte Affinität, bei welchen noch ein fünfter Stoff E im Spiel ist, gehören folgende Fälle: Die Verbindung AB

ist mit E verbunden, und dieses verbindet sich nun mit AC. Vitriolöl (Schwefelsäure + Wasser) liefert mit Chlornatrium schwefelsaures Natron und salzsaures Gas. *Sch.* 50. — Schwefelsaures Quecksilberoxyd, mit Chlornatrium erhitzt, zerfällt in schwefelsaures Natron und Chlorquecksilber. *Sch.* 51. — Schwefelsaurer Baryt, mit Chlorcalcium geschmolzen, liefert schwefelsauren Kalk und Chlorbaryum. *Sch.* 52. — Auf ähnliche Weise lassen sich die übrigen Zersetzungen eines aus einer Sauerstoffsäure und einer Basis bestehenden Salzes durch irgend ein Schwefel-, Iod-, Brom-, Chlor-, Fluor- und Cyan-Metall erklären, es sei Wasser gegenwärtig oder nicht. So geben die wässrigen Lösungen von schwefelsaurem Natron und Chlorbaryum einen Niederschlag von schwefelsaurem Baryt, während Chlornatrium gelöst bleibt, *Sch.* 53; und die von kohlensaurem Kali und Chlorcalcium geben niederfallenden kohlensauren Kalk und gelöst bleibendes Chlorkalium. *Sch.* 54. Nimmt man jedoch an, dass sich die Schwefel-, Chlor-, u. s. w.-Metalle im Wasser zu wasserstoffsauren Metalloxyden lösen, so ändert sich *Sch.* 54 in *Sch.* 55 ab. — Die Fällung des Cyaneisenkaliums durch schwefelsaures Kupferoxyd lässt sich, je nachdem man annimmt, ersteres löse sich im Wasser als solches, oder als blausaures Eisenoxydul-Kali, nach *Sch.* 56 oder 57 darstellen; im ersteren Fall ist sowohl AB, als auch CD mit einer fünften und sechsten Materie verbunden, von welchen die eine an AC tritt, die andere an BD.

Bei der Zersetzung des Kochsalzes durch Glühen mit Kieselerde unter Hinzutreten von Wasserdampf kommt die Verschiedenheit vor, dass E, die Kieselerde, nicht mit AB, dem Wasser, verbunden ist, sondern für sich wirkt, und sich dann mit AC, dem Natron, vereinigt. *Sch.* 58.

In einigen Fällen bleibt bei der Zersetzung durch doppelte Affinität ein Theil der Verbindung AB unzersetzt und vereinigt sich mit der neuen Verbindung AC. 2 Atome Baryt zersetzen sich in der Glühhitze mit 1 Atom Schwefelkohlenstoff in 2 At. Schwefelbaryum und 1 At. Kohlensäure, welche sich mit 1 At. unzersetzt gebliebenem Baryt vereinigt. *Sch.* 59. — In andern Fällen vereinigt sich der unzersetzt gebliebene Theil der Verbindung AB einerseits mit AC, andrerseits mit BD. So entsteht beim Schmelzen von überschüssigem Dreifach-Schwefelantimon mit Kali einerseits eine Verbindung von Schwefelantimon mit Antimonoxyd, andrerseits mit Schwefelkalium. *Sch.* 60.

Oder es tritt zu der neuen Verbindung BD unzersetzt gebliebenes AB, und zu der neuen Verbindung AC unzersetzt gebliebenes CD. So erhält man beim Zusammenschmelzen von 8 Atomen Dreifach-Schwefelantimon mit 7 Atomen Kali eine Verbindung von Schwefelkalium mit Schwefelantimon und eine Verbindung von Antimonoxyd mit Kali. *Sch.* 61. — Schwefelkohlenstoff liefert beim Auflösen in wässrigem Kali Schwefelkalium, welches Schwefelkohlenstoff aufnimmt, und Kohlensäure, welche Kali aufnimmt. *Sch.* 62.

Auch kann die Verbindung AB mit einer fünften Materie E verbunden sein, welche für sich ausgeschieden wird, während sich AC und BD bilden. Die Verbindung der Salzsäure mit Ammoniak (E) zerfällt mit Kalk in Chlorcalcium und Wasser unter Freiwerden des Ammoniaks. *Sch.* 63.

Endlich kann ein Theil von B unverbunden bleiben: 2 At. Salzsäure bilden mit 1 At. Manganhyperoxyd 2 At. Wasser und 1 Chlormangan, während 1 At. Chlor frei wird. *Sch.* 64. Nimmt man an, es entstehe nicht Chlormangan, sondern salzsaures Manganoxydul, so erhält der Vorgang das *Sch.* 73.

4) Beim Zusammentreffen von AB mit CD bildet sich blofs die Verbindung AC, während sich sowohl B als D

unverbunden ausscheiden. *Sch.* 65. Kohlensaures Kali, in wässrigem Zustande mit schwefelsaurer Alaunerde zusammengebracht, bildet schwefelsaures Kali unter Entwickelung von kohlensaurem Gas und Fällung der Alaunerde, weil diese der Verbindung mit Kohlensäure nicht fähig ist. *Sch.* 66. — Salpetersäure zerfällt mit Salzsäure in Wasser, Untersalpetersäure und Chlor. *Sch.* 67. — Es können hierbei die Verbindungen AB und CD zuvor mit einander vereinigt sein, und erst in der Hitze auf genannte Weise zerfallen: Schwefelsaures Ammoniak, durch eine glühende Röhre geleitet, bildet Wasser, Stickgas und Schwefel. *Sch.* 68. — Es kann ferner der Stoff B der Verbindung AB und der Stoff D der Verbindung CD dieselbe Materie sein: Schweflige Säure zersetzt sich mit Hydrothion in Wasser und Schwefel, *Sch.* 69; Iodsäure mit Hydriod in Wasser und Iod, *Sch.* 70; und das in Wasser gelöste salpetrigsaure Ammoniak zerfällt bei gelindem Erwärmen in Wasser und Stickgas, *Sch.* 71. — Wenn in diesen Fällen der Stoff C nicht alles A aufnimmt, so bleibt ein Theil desselben mit dem ausgeschiedenen gemeinschaftlichen Bestandtheile verbunden: Salpetersaures Ammoniak zerfällt beim Erhitzen in Wasser und in Stickoxydulgas. *Sch.* 72.

Auch kann ein Theil AB unzersetzt bleiben und als fünfte Materie E sich entweder mit D oder mit AC vereinigen. Salzsäure zersetzt sich mit Manganhyperoxyd in Wasser, Chlor und salzsaures Manganoxydul. *Sch.* 73. — Wasserfreie Schwefelsäure erzeugt mit erwärmtem Chlornatrium schwefelsaures Natron, schwefligsaures Gas und Chlorgas. *Sch.* 74.

5) **Auf die Verbindung AB wirken die beiden Stoffe C und D getrennt ein, und bilden die Verbindungen AC und BD.** — Die 2 Elektricitäten, von verschiedener Seite in das Wasser strömend, erzeugen Sauerstoffgas, welches vielleicht als eine Verbindung der positiven Elekricität mit Sauerstoff, und Wasserstoffgas, welches vielleicht als eine Verbindung der negativen Elektricität mit Wasserstoff zu betrachten ist, *Sch.* 75, und auf dieselbe Weise würden die übrigen Zersetzungen wägbarer Verbindungen durch den elektrischen Strom zu erklären sein. — Kieselerde, mit Kohle gemengt, zerfällt in der Glühhitze beim Einwirken von Chlorgas in Chlorsilicium und Kohlenoxyd. *Sch* 76. Wie Kieselerde verhalten sich viele andere Metalloxyde.

6) **Es sind 2 Verbindungen AB und CD, jede für sich, gegeben. Ein Stoff E nimmt A auf, trägt B auf D über und setzt C in Freiheit.** *Sch.* 77. — Chlorsilber, mit Kohle geglüht, zerfällt bei Zutritt von Wasserdampf in Kohlenoxyd, Salzsäure und Silber. *Sch.* 78. — Im folgenden Fall vereinigt sich zugleich ein andrer Theil von E mit BD: Chlornatrium zersetzt sich mit Manganhyperoxyd und Schwefelsäure in schwefelsaures Natron, schwefelsaures Manganoxydul und Chlorgas. *Sch.* 79.

7) **Einer Verbindung von AB mit AD entzieht E alles A und scheidet B und D entweder jedes für sich ab, oder verbunden.** *Sch.* 80. — Das Eisen zersetzt in der Weifsglühhitze das Kalihydrat in oxydirtes Eisen, Wasserstoffgas und Kalium. *Sch.* 81. — Kohle zersetzt das kohlensaure Natron in 3 At. Kohlenoxydgas und 1 At. Natrium. *Sch.* 82. Sie zersetzt in der Glühhitze das phosphorsaure Bleioxyd in Kohlenoxydgas, Phosphor und Blei. *Sch.* 83. — Wasserstoffgas, über glühendes schwefelsaures Kali geleitet, erzeugt Wasser und Schwefelkalium. *Sch.* 84. — Zinn liefert mit wässriger Salpetersäure Zinnoxyd und Ammoniak, welches sich aber noch mit einem unzersetzt gebliebenen Theile der Salpetersäure vereinigt. *Sch.* 85.

8) **Eine Verbindung ABC zersetzt sich mit einer Verbindung DEF in die 3 Verbindungen AD, BE und CF.**

Sch. 88. Dieser Fall ist *Attractio electiva multiplex* genannt worden. — Hydrothion-Ammoniak giebt mit salpetersaurem Bleioxyd Schwefelblei, Wasser und salpetersaures Ammoniak. *Sch.* 87.

Die Ursache aller dieser Zersetzungen bestehender Verbindungen durch hinzutretende Stoffe, welche neue Verbindungen erzeugen, ist im Allgemeinen darin zu suchen, dass die Kräfte, welche auf die Bildung der neuen Verbindung hinwirken, stärker sind, als diejenigen, welche die alten Verbindungen zu erhalten streben. Hierbei kommt bei Weitem am meisten die Affinität in Betracht; aber auch die Cohäsion übt einen Einfluss.

Der Einfluss der Cohäsion möchte auf folgende Art zu verstehen sein: Je cohärenter ein Bestandtheil der alten Verbindung, desto gröfseres Bestreben hat er, diese zu verlassen, um sich vermöge der Cohäsion zu gröfseren Massen zu vereinigen, um so eher kann daher schon eine schwächere Affinität die alte Verbindung aufheben. Auf dieselbe Weise wirkt eine gröfsere Cohäsion der neuen Verbindungen; zu ihrer Bildung wirkt dann nicht blofs die Affinität ihrer Bestandtheile, sondern auch das Bestreben der zusammengesetzten Atome, sich mittelst der Cohäsion zu gröfseren Massen zu verbinden. Je gröfser daher die Cohäsion der abzuscheidenden Stoffe und der neu zu bildenden Verbindungen, desto leichter wird die Zersetzung erfolgen; je gröfser dagegen die Cohäsion des zersetzenden Körpers und der alten Verbindungen, ein desto gröfseres Uebergewicht der Affinitäten ist nöthig, um die Zersetzung zu veranlassen. — Für diesen Einfluss der Cohäsion scheint vorzüglich ein von Hahnemann (*Demachy Laborant im Grofsen,* B. 2, 1784 *Vorrede*) entdecktes und von Berthollet weiter ausgeführtes Gesetz zu sprechen, nach welchem sich 2 in Wasser gelöste Salze jedesmal dann durch doppelte Affinität zersetzen, wenn wenigstens das eine der neuen Salze bei der gegebenen Temperatur weniger löslich (also wohl cohärenter) ist, als jedes der beiden früheren. Dieses Gesetz gilt ohne alle Ausnahme; niemals zersetzt sich ein unlösliches Salz mit einem löslichen in 2 lösliche; dagegen bilden 2 lösliche Salze oft ein minder lösliches und ein unlösliches. Nur der von Th. Scheerer (*Pogg.* 51, 470) beobachtete, genauer zu prüfende, Fall macht vielleicht eine Ausnahme. Aus diesem Grunde erfolgen bei der Zersetzung der Salze durch doppelte Affinität so häufig Fällungen (vergl. *Sch.* 46, 47, 48, 49). Nimmt man nun an, ein Salz löse sich um so leichter in Wasser, je weniger cohärent es ist, wiewohl hierbei auch die verschiedene Affinität des Salzes zum Wasser in Betracht kommt, so gibt bei diesen Zersetzungen die gröfsere Cohäsion des einen oder der beiden neuen Salze den Ausschlag. Vielleicht stehen bei diesen Zersetzungen der Salze die Affinitäten,

durch welche die alten Verbindungen zusammengehalten werden, mit denen, welche die neuen zu bilden streben, im Gleichgewicht, daher die gröfsere Cohäsion einer neuen Verbindung den Erfolg entscheiden kann.

Andrerseits sind GAY-LUSSAC's Versuche (S. 109) zu beachten, nach welchen die Cohäsion keinen merklichen Einfluss auf die Löslichkeit ausübt. Dennoch weicht seine Erklärung des obigen Gesetzes (*Ann. Chim. Phys.* 70, 427) nur wenig von der BERTHOLLET's ab. — Man könnte auch folgende Erklärung versuchen: Je inniger die Verbindung zwischen einer Säure und Basis, je mehr daher das Vereinigungsbestreben der beiden Körper durch die Verbindung befriedigt ist, desto geringere Affinität zeigt die neue Verbindung unter übrigens gleichen Umständen gegen andere Stoffe, namentlich gegen das Wasser, desto weniger ist sie löslich, wobei jedoch zu beachten, dass die Löslichkeit, je nach der Natur der Säure und Basis in sehr verschiedenem Grade abnimmt. Bei der Zersetzung der Salze durch doppelte Affinität entstehen daher immer diejenigen Verbindungen, für welche die stärksten Affinitäten wirken, und eben desshalb sind diese Verbindungen vergleichungsweise die am wenigsten löslichen.

Diesen jedenfalls nicht hoch anzuschlagenden Einfluss der Cohäsion bei Seite gelassen, hängen die Zersetzungen blofs von der verschiedenen Gröfse der Affinitäten ab. Es erfolgt jedesmal Zersetzung, wenn die *trennenden Affinitäten, Affinitates divellentes,* d. h. die auf Bildung der neuen Verbindungen hinwirkenden, zusammen mehr betragen, als die *ruhenden Affinitäten, Affinitates quiescentes,* d. h. diejenigen, durch welche die alten Verbindungen zusammengehalten werden. Hierbei entscheidet nicht eine einzelne gröfsere Affinität, sondern die Summe aller Affinitäten, welche zugleich befriedigt werden können. Es kann daher eine gröfsere Affinität durch mehrere kleinere, die zugleich realisirt werden können, überwunden werden. — Man kann z. B. der Kieselerde durch heftiges Glühen mit Kohle den Sauerstoff nicht entziehen, und folgert hieraus, dass die Affinität des Sauerstoffes zum Silicium gröfser ist, als zum Kohlenstoff; eben so wenig erhält man durch Glühen der Kieselerde in Chlorgas Chlorsilicium unter Ausscheidung von Sauerstoffgas, und nimmt hiernach an, dass die Affinität des Siliciums zum Sauerstoff gröfser ist, als zum Chlor. Leitet man aber über ein glühendes Gemeng von Kieselerde und Kohle Chlorgas, so wirkt die Affinität des Kohlenstoffes zum Sauerstoff und die des Chlors zum Silicium gleichzeitig ein, diese beiden schwächeren Affinitäten zusammen betragen mehr, als die des Siliciums zum Sauerstoff, und es entsteht Kohlenoxyd und Chlorsilicium. *Sch.* 75.

Hieraus erklärt sich auch die *Zersetzung durch prädisponirende Affinität, Affinitas prædisponens.* Wenn die Affinität zwischen A und B gröfser ist, als die zwischen A und C, so kann C dennoch in dem Falle AB zersetzen und

AC bilden, wenn eine vierte Materie D gegenwärtig ist, welche durch ihre bedeutende Affinität gegen AC die Bildung dieser Verbindung prädisponirt. — Die Verbindung AB sei Kohlensäure, C sei Phosphor, D sei Natron. Der Phosphor vermag bei keiner Temperatur der Kohlensäure allen Sauerstoff zu entziehen und den Kohlenstoff abzuscheiden: im Gegentheil wird Phosphorsäure beim Glühen mit Kohle in Kohlenoxyd und Phosphor zersetzt. Durch die Gegenwart von Natron, welches zwar auch Affinität gegen Kohlensäure hat, aber viel gröfsere gegen Phosphorsäure, ändern sich die Umstände. Leitet man über in einer Röhre glühendes kohlensaures Natron, Phosphordampf, so entsteht unter Feuerentwicklung ein schwarzes Gemenge von phosphorsaurem Natron und Kohle. *Sch.* 20. Nimmt man beispielsweise an, die Affinität des Sauerstoffs zum Kohlenstoff sei = 10, zum Phosphor = 9; die des Natrons zur Kohlensäure sei = 1, zur Phosphorsäure = 3, so beträgt die Summe der ruhenden Affinitäten 10 + 1 = 11; die der trennenden 9 + 3 = 12, und es mufs daher die Zersetzung vor sich gehen. Es ist hier die prädisponirende Affinität des Natrons zur Phosphorsäure, welche die Bildung derselben veranlasst. Allerdings hat man hierbei die Affinität eines Stoffes (des Natrons) zu einer Verbindung, die noch gar nicht existirt (der Phosphorsäure) mit in Rechnung zu bringen; Allein bei der innigen Berührung der Stoffe müssen alle in ihnen und ihren möglichen Verbindungen wohnenden Kräfte zugleich thätig sein. Ohne eine solche Annahme wäre es nicht möglich von dieser Zersetzung der Kohlensäure durch Phosphor und von mehreren andern eine genügende Erklärung zu geben.

Unter gleichen Umständen treten immer dieselben Zersetzungen ein; es wird z. B. nicht etwa das eine mal AB durch C zersetzt, das andre mal AC durch B; aber bei veränderten Umständen zeigen sich häufig solche entgegengesetzte Erfolge des Affinitätenconflicts, die sogenannten *wechselseitigen Wahlverwandtschaften, Affinitates reciprocæ.* Die Umstände, mit deren Aenderung ein entgegengesetzter Erfolg eintreten kann, sind die relative Menge der auf einander einwirkenden Stoffe, die prädisponirende Affinität des Lösungsmittels und die Gegenwart der Wärme.

1) *Relative Menge.* Ein Ueberschufs eines der aufeinander wirkenden Stoffe kann theils durch Adhäsion, theils durch Affinität einen entgegengesetzten Erfolg herbeiführen.

a. *Durch Adhäsion:* Leitet man über, in einer Röhre glühendes Eisenoxydoxydul (Fe^3O^4) Wasserstoffgas, so wird es zu metallischem Eisen, und es entwickelt sich ein Gemenge von Wasserdampf und unverbundenem Wasserstoffgas aus dem andern Ende der Röhre. Leitet man dann über dieses metallische Eisen Wasserdampf, so wird es wieder in Eisenoxydoxydul verwandelt, und es entweicht ein Gemenge von Wasserstoffgas und unzersetztem Wasserdampf. Gay-Lussac und Regnault (*Ann. Chim Phys.* 1, 33; 62, 372) haben gezeigt, dass keineswegs eine verschiedene Temperatur den entgegengesetzten Erfolg bedingt, wie man dies zum Theil annahm, sondern dass bei jedem Grade der Hitze vom dunkelsten bis zum heftigsten Glühen und auch beim Zuleiten von glühendem Wasserdampf, je nach dem Verhältnifs zwischen Wasserdampf und Wasserstoffgas bald dieser, bald jener Erfolg eintritt. Wahrscheinlich ist die Affinität des Wasserstoffes zum Sauerstoff etwas gröfser, als die des Eisens; allein in der Glühhitze wirkt auch die Affinität der Wärme zum Wasserstoff mit, so dass ein Gleichgewicht eintritt, und dann die Adhäsion zwischen Wasserstoffgas und Wasserdampf den Aus-

schlag geben kann. Waltet das Wasserstoffgas vor, so veranlasst die Adhäsion desselben zum Wasserdampf die Bildung von Wasser und damit die Reduction des Eisens; waltet der Wasserdampf vor, so bewirkt seine Adhäsion zum Wasserstoffgase, dafs das Eisen einen Theil des Wassers zersetzt, sich oxydirt, und Wasserstoffgas in Freiheit setzt. In beiden Fällen entsteht daher ein Gemenge von Wasserstoffgas und Wasserdampf. — Nach DESPRETZ (*Ann. Chim. Phys.* 43, 222, auch *Pogg.* 8, 159) verhalten sich Zink, Zinn, Kobalt und Nickel ganz wie das Eisen, und nach REGNAULT auch Uran und Kadmium, die jedoch das Wasser nur schwierig zersetzen. — Ein ganz ähnliches Verhältniss zeigen nach DESPRETZ Zink, Zinn und Eisen gegen Kohlenoxyd und Kohlensäure; sie oxydiren sich im kohlensauren Gas durch Umwandlung desselben in Kohlenoxydgas, und ihre Oxyde werden umgekehrt in einem Strom von Kohlenoxydgas zu Metallen reducirt unter Bildung von Kohlensäure. Zur Erklärung dieses Falls würde die Adhäsion zwischen Kohlenoxydgas und kohlensaurem Gas zu Hülfe zu nehmen sein. — Wasserstoffgas, in grofsem Ueberschuss über Einfachschwefelzinn geleitet, gibt Zinn und ein Gemenge von Wasserstoffgas und Hydriothiongas. ELSNER. Zinn in Hydrothiongas erhitzt, gibt Einfachschwefelzinn und Wasserstoffgas. GAY-LUSSAC u. THENARD. — Wasserstoffgas, über glühendes Chlorsilber geleitet, gibt Silber und Hydrochlorgas; umgekehrt wird glühendes Silber durch Hydrochlorgas zu Chlorsilber unter Freiwerden von Wasserstoffgas. BOUSSINGAULT (*Ann. Chim. Phys.* 54, 260). Hier wäre es die Adhäsion des Hydrothion- oder Hydrochlorgases zum Wasserstoffgas. — Erhitzt man kohlensauren Kalk in einer Röhre, bis er kohlensaures Gas zu entwickeln beginnt, und vermindert dann die Hitze so weit, dass die Entwickelung aufhört, so tritt sie sogleich wieder ein, wenn man Wasserdampf oder Luft darüber leitet. GAY-LUSSAC (*Ann. Chim Phys.* 63, 219, auch *Ann. Pharm.* 22, 52). Hier bewirkt die Adhäsion des Wasserdampfes oder der Luft zum kohlensauren Gase, dass auch bei einer niedrigeren Temperatur die Affinität der Wärme zur Kohlensäure das Uebergewicht über die des Kalkes zur Kohlensäure erhält. — Während kohlensaurer Kalk, an der Luft geglüht, seine Kohlensäure verliert, nimmt gebrannter Kalk in einem Strome von kohlensaurem Gas gleich stark geglüht, dieses reichlich auf. PETZHOLDT (*J. pr. Chem.* 17, 464). — Kohlensaures Gas durch die wässrige Lösung von Zweifach-Hydrothion-Kali geleitet, treibt alles Hydrothion in Gasgestalt aus, und bildet zweifach kohlensaures Kali; umgekehrt treibt Hydrothiongas aus zweifach kohlensaurem Kali alle Kohlensäure aus, unter Bildung von Doppelt-Hydrothionkali. — Wässrige Salzsäure zersetzt die Fluormetalle, und wässrige Flusssäure die Chlormetalle. Salzsäure zersetzt die essigsauren Salze und Essigsäure die Chlormetalle. Immer muss die zersetzende Säure in sehr grofsem Ueberschuss angewendet werden, so dass sich ein Gemenge von zersetzender und ausgeschiedener Säure in Gas- oder Dampfgestalt entwickelt. GAY-LUSSAC (*Ann. Chim. Phys.* 30, 291, auch *N. Tr.* 12, 2, 260). Es wirkt also in diesen Fällen immer die Adhäsion der elastischen Flüssigkeiten gegeneinander, oder nach DALTON's Theorie (S. 22) der Umstand, dass die eine elastische Flüssigkeit für die andere gleichsam ein luftleerer Raum ist.

b. Durch *Affinität*. Fügt man zu der wässrigen Lösung von 2 At. schwefelsaurem Ammoniak, Kali oder Natron 1 At. Salpetersäure (eine gröfsere Menge würde unverbunden bleiben), so verschwindet der Geruch dieser Säure und beim freiwilligem Verdunsten krystallisirt salpetersaures Amoniak, Kali oder Natron, während die Mutterlauge zweifachschwefelsaures Alkali enthält. Fügt man umgekehrt zu der wässrigen Lösung von 1 At. salpetersaurem Ammoniak, Kali oder Natron 2 At. Schwefelsäure und lässt das Gemisch verdunsten, so entweicht sämmtliche Salpetersäure, und es bleibt zweifach schwefelsaures Salz. Ein Atom Schwefelsäure würde blofs die Hälfte des Alkalis entziehen, und also nur die Hälfte der Salpetersäure austreiben, wofern nicht eine hohe

Temperatur mitwirkt. Also entzieht die Salpetersäure dem einfach schwefelsauren Ammoniak, Kali oder Natron die Hälfte der Basis und bildet ein salpetersaures Salz; umgekehrt wird das salpetersaure Salz durch überschüssige Schwefelsäure zersetzt. Dieses ist so zu erklären: Die genannten Alkalien bilden mit 1 At. Schwefelsäure ein einfach-, mit 2 At. ein zweifach-saures Salz; mit der Salpetersäure sind sie nur nach gleicher Atomzahl verbindbar. Es sei die Affinität des Alkalis zur Salpetersäure = 5, die zum ersten Atom Schwefelsäure = 6, und die des hiermit erzeugten einfachschwefelsauren Alkalis zum zweiten Atom Schwefelsäure = 2. Wenn nun Salpetersäure zu einfach schwefelsaurem Alkali gefügt wird, so bleibt entweder 1 Atom schwefelsaures Alkali unzersetzt, Affinität = 6; oder sein Alkali tritt an die Salpetersäure, Affinität = 5, und seine Schwefelsäure tritt an das andere At. einfach schwefelsaures Alkali, Affinität = 2, zusammen = 7, also, da $6 < 7$, tritt die Zersetzung ein. *Sch.* 88. Das so gebildete zweifach schwefelsaure Kali ist auch durch noch so viel Salpetersäure nicht weiter zersetzbar, weil es durch die Affinitäten $6 + 2 = 8$ zusammengehalten wird, und die Salpetersäure nur mit einer Affinität = 5 einwirkt. Wirken daher umgekehrt 2 At. Schwefelsäure auf 1 At. salpetersaures Alkali, so wird die Affinität der Salpetersäure zum Alkali = 5 durch die der 2 Atome Schwefelsäure zum Alkali = 6 + 2 überwunden, und unter Bildung von zweifachschwefelsaurem Alkali wird alle Salpetersäure in Freiheit gesetzt. *Sch.* 89. — Auf dieselbe Weise verhält sich die Salzsäure gegen schwefelsaures Ammoniak, Kali uud Natron und die Schwefelsäure gegen Salmiak, Chlorkalium und Chlornatrium. Richter (*Stöchiom.* 2, 237).

2) Prädisponirende Affinität des Lösungsmittels. — Wasserhaltige Essigsäure bildet mit kohlensaurem Kali unter Entwickelung der Kohlensäure essigsaures Kali. Dampft man jedoch die Lösung bis zur Trockne ab, löst das zurückbleibende essigsaure Kali in Weingeist und leitet kohlensaures Gas durch die Lösung, so wird fast alles Kali als kohlensaures gefällt, und die Flüssigkeit hält Essigsäure in Verbindung mit Weingeist, zum Theil in Essignaphtha verwandelt. Pelouze. Hiernach scheint dem Weingeist eine bedeutende Affinität zur Essigsäure zugeschrieben werden zu müssen; diese, in Verbindung mit der der Kohlensäure zum Kali überwindet die gröfsere der Essigsäure zum Kali. Meistens erklärt man diese Thatsache nach Berthollet's Lehre, indem man sagt, dass sich vorzugsweise die unlöslicheren, cohärenteren Verbindungen bilden, also hier vorzugsweise das in Weingeist unlösliche kohlensaure Kali. Diese Lehre wird da benutzt, wo sie gerade passt, und in Fällen, die ihr widersprechen, mit Stillschweigen übergangen. Warum schlägt nicht die Kohlensäure aus in Wasser gelöstem essigsauren Kalk kohlensauren Kalk nieder, der noch unlöslicher in Wasser ist als kohlensaures Kali in Weingeist? Auch fällt nach Pelouze die Kohlensäure nicht in Weingeist gelöstes Chlorstrontium, Chlorcalcium und salpetersaures Kupferoxyd, wiewohl kohlensaurer Strontian, Kalk und Kupferoxyd sowohl in Weingeist, als in Wasser unlöslich sind. Zugleich zeigt dieser Fall, dass schwere Löslichkeit und grofse Cohäsion zweierlei ist, sonst wäre das kohlensaure Kali zugleich ein sehr cohärentes Salz (in Bezug zum Weingeist) und ein sehr wenig cohärentes (in Bezug zum Wasser). — Die Angabe von Berthollet (*Statique chim.* 1, 401), dass eine mäfsig verdünnte wässrige Lösung des Chlorcalciums, beim Versetzen mit schwefliger Säure und dann mit Weingeist, schwefligsauren Kalk fallen lässt, fand ich nicht bestättigt. Selbst die Lösung des Chlorcalciums in absolutem Weingeist trübt sich nicht bei der Sättigung mit schwefligsaurem Gas. Gm.

Eine Auflösung von Chlornatrium und schwefelsaurer Bittererde in Wasser lässt, bei gelinder Wärme verdunstet, die beiden unveränderten Salze in Krystallen zurück. Wird aber der Rückstand gepulvert mit

Weingeist gekocht, so nimmt dieser nach GROTTHUSS (*Scher. N. Bl.* 273) Chlormagnium auf, und der Rückstand muss also chwefelsaures Natron halten. *Sch.* 90. Doch ist anhaltendes Sieden erforderlich, und man erhält nur wenig Chlormagnium. H. ROSE. Da der Weingeist das Chlornatrium und die schwefelsaure Bittererde sehr sparsam löst, dagegen das Chlormagnium sehr reichlich, so könnte seine prädisponirende Affinität zu letzterem dessen Bildung bewirkt haben; doch könnte hierbei auch die höhere Temperatur beim Kochen mit Weingeist eingewirkt haben, s. u.

Während sich schwefelsaures Natron mit Chlorcalcium in wässrigen Lösungen in Chlornatrium und niederfallenden schwefelsauren Kalk zersetzt, so tritt eine Auflösung von Kochsalz und schwefelsaurem Kalk in Wasser, zur Trockne abgedampft, oder ein pulveriges Gemenge beider Salze mit viel Wasser befeuchtet und dann getrocknet, an kochenden Weingeist etwas Chlorcalcium ab, worauf Wasser dem Rückstande etwas schwefelaures Natron entzieht. *Sch.* 90, statt Mg. l. Ca. Wenn man das Gemenge der beiden Salze nicht mit Wasser befeuchtet, und eintrocknet, so zieht Weingeist kein Chlorcalcium aus. DÖBEREINER (*J. pr. Chem.* 1, 112). Vielleicht bewirkt hier der Weingeist die Umkehrung der Affinität; vielleicht aber auch, wie DÖBEREINER vermuthet, bewirkt die Affinität des schwefelsauren Kalkes zum schwefelsauren Natron (eine Verbindung der beiden Salze kommt natürlich als Glauberit vor) die Bildung einer kleinen Menge des Doppelsalzes. Durch Zusammenschmelzen der beiden Salze zu gleichen Atomen erhält man eine harte Masse, die an der Luft mürbe, dann etwas feucht wird, also ein wenig Chlorcalcium hält. — Aus diesen 2 Thatsachen erklärt es sich, warum bei Analysen von Mineralwassern, wo man den abgedampften Rückstand mit Weingeist auskochte, öfters Chlormagnium oder Chlorcalcium und schwefelsaures Natron erhalten wurde, die ohne Zweifel als schwefelsaurer Kalk oder Bittererde und als Chlornatrium in dem Wasser enthalten gewesen waren.

Wenn 1 Theil kohlensaures Kali in wenigstens 10 Theilen Wasser gelöst ist, und mit Kalk geschüttelt wird, so tritt es an diesen seine Kohlensäure ab; bei 4 Theilen Wasser dagegen erfolgt keine Zersetzung, im Gegentheil entzieht concentrirtes wässriges Kali dem kohlensauren Kalke die Kohlensäure. LIEBIG (*Pogg.* 24, 365). Wahrscheinlich ist die Affinität des Kalis zur Kohlensäure gröſser als die des Kalkes; aber mit Vermehrung des Wassers wächst vielleicht dessen Affinität zum Kali in stärkerem Maaſse, als die zum kohlensauren Kali, und bewirkt damit den zuerst angeführten Erfolg.

Wässrige schweflige Säure löst Iod in einem Gemisch von Schwefelsäure und Hydriod auf; wird aber die Wassermenge der Lösung durch Abdampfen vermindert, so verflüchtigt sich schweflige Säure und lässt iodhaltiges Hydriod. Ebenso zerfällt concentrirte Schwefelsäure mit Hydriod in schweflige Säure und Iod. *Sch.* 91. Also bewirkt die Affinität des Wassers zur Schwefelsäure und zum Hydriod deren Bildung.

Den Einfluss der Lösungsmittel zeigt auch folgende Erfahrung von CHEVREUL: Ueberschüssiges Wasser entzieht dem einfach talgsauren Kali die Hälfte des Kalis unter Abscheidung von zweifach talgsaurem Kali; Aether entzieht dem einfach talgsauren Kali Talgsäure und scheidet eine Verbindung der Talgsäure mit überschüssigem Kali ab. Das Wasser hat vorzugsweise Affinität zum Kali, der Aether zur Talgsäure.

3) Eine *verschiedene Temperatur* kann auf zweierlei Weise reciproke Affinität veranlassen:

a. Häufig kommt bei höheren Hitzegraden die Affinität

der Wärme zu demjenigen einfachen oder zusammengesetzten Stoffe, welcher am meisten geneigt ist, mit ihr eine elastisch flüssige Verbindung zu bilden, mit ins Spiel, und entscheidet den Erfolg. Die Wärme wirkt hier gleich einer vierten hinzutretenden Materie.

Der Braunstein tritt bei gewöhnlicher Temperatur oder gelinder Wärme sein zweites Atom Sauerstoff an den Wasserstoff der Salzsäure ab, so dass Wasser, Chlor und Chlormangan oder salzsaures Manganoxydul entstehen. *Sch.* 64, 73. Wird dagegen Chlor mit Wasser dem Lichte oder der Glühhitze dargeboten, dann entsteht wieder Salzsäure und Sauerstoffgas. Das einemal entzieht also der Sauerstoff (des Braunsteins) der Salzsäure Wasserstoff und macht Chlor frei, das andremal entzieht das Chlor dem Wasser den Wasserstoff und entwickelt Sauerstoffgas. Man kann mit Wahrscheinlichkeit annehmen, dass die Affinität des Sauerstoffs zum Wasserstoff gröfser ist, als die des Chlors; hiermit erklärt sich der erste Fall von selbst. Andererseits ist die Affinität der Wärme zum Sauerstoff gröfser als zum Chlor; denn das Chlorgas lässt sich durch verstärkten Druck tropfbar machen, das Sauerstoffgas nicht. Wenn daher Wärme in gröfserer Intensität einwirkt, dann bewirkt ihre gröfsere Affinität zum Sauerstoff + der des Chlors zum Wasserstoff die Zersetzung des Wassers.

Das Kalium zersetzt in der Rothglühhitze das Eisenoxydoxydul zu Kali und metallischem Eisen; in der Weifsglühhitze wird umgekehrt das Kali durch metallisches Eisen in Eisenoxydoxydul und verdampfendes Kalium zersetzt. Hier ist anzunehmen, die Affinität des Kaliums zum Sauerstoff sei gröfser, als die des Eisens; in der Weifsglühhitze wirke jedoch zugleich die Affinität der Wärme zum Kalium, womit sie einen Dampf erzeugt, und gebe so den Ausschlag.

Das Kalium zersetzt in der Rothglühhitze das Kohlenoxyd in Kali und Kohle; bei schwacher Weifsglühhitze liefert die Kohle mit Kali wieder Kohlenoxydgas und Kaliumdampf. *Sch.* 6, statt Zn l. K. In letzterem Falle wird wieder die schwächere Affinität der Kohle zum Sauerstoff durch die Affinität der Wärme zum Kohlenoxyd und zum Kalium unterstützt.

Ist Kali (oder Natron) mit Phosphorsäure, Boraxsäure oder Kieselerde verbunden, so scheidet Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur diese Substanzen ab, und vereinigt sich vermöge gröfserer Affinität mit dem Kali. Glüht man dagegen schwefelsaures Kali mit Phosphorsäure Boraxsäure oder Kieselerde, so bemächtigen sie sich des Kalis, und treiben die Schwefelsäure in Dampfgestalt aus. Hier ist es die Affinität der Wärme zur flüchtigeren Schwefelsäure, womit sie einen Dampf bildet, wodurch jenen mit viel schwächerer Affinität gegen das Kali begabten Substanzen der Sieg verschafft wird.

Fügt man zu in Wasser gelöstem salpetersauren Kalk kohlensaures Ammoniak, so entsteht salpetersaures Ammoniak und niederfallender kohlensaurer Kalk. Erhitzt man dagegen salpetersaures Ammoniak mit kohlensaurem Kalk über 100°, so verdampft kohlensaures Ammoniak und es bleibt salpetersaurer Kalk. *Sch.* 92. Hier giebt die Affinität der Wärme zu dem flüchtigen kohlensauren Ammoniak den Ausschlag. — Aehnlich verhält sich in der Kälte kohlensaures Ammoniak gegen wässriges Chlorcalcium und in der Wärme Salmiak gegen kohlensauren Kalk. — Desgleichen zersetzt sich boraxsaures Ammoniak mit Kochsalz blofs in der Hitze, wo Salmiak verdampft.

Auch folgende Thatsachen würden hierher gehören, wofern sie sich als richtig erweisen sollten: Zink liefert bei gewöhnlichem Luftdruck

mit verdünnter Schwefelsäure schwefelsaures Zinkoxyd und Wasserstoffgas. *Sch.* 17; aber diese Zersetzung hört nach Babinet (*Ann. Chim. Phys.* 37, 183; auch *Pogg.* 12, 523) auf, wenn der Process in einem starken kupfernen mit einem Hahn verschlossenen Gefäfse, vor sich geht, sobald das entwickelte Wasserstoffgas einen hinreichenden Druck ausübt; und zwar hört die weitere Zersetzung und Gasbildung bei 10° C. auf, wenn das Wasserstoffgas mit der Kraft von 13 Atmosphären drückt, und bei 25°, wenn seine Elasticität 33 Atmosphären beträgt. — Dieses würde beweisen, dass die Affinität des Zinks zum Sauerstoff + der der Schwefelsäure zum Zinkoxyd geringer ist, als die des Wasserstoffes zum Sauerstoff, + der der Schwefelsäure zum Wasser, dass daher die Zersetzung unter stärkerem Druck nicht erfolgt, aber unter schwächerem, wo noch die Affinität der Wärme zum Wasserstoff, mit dem sie ein Gas bildet, hinzutritt. Hiergegen bemerkt Faraday (*Qu. J. of Sc.* 3, 474), dass bei diesem Druck die Zersetzung nicht aufhört, sondern nur erlangsamt wird, weil das Aufbrausen aufhört, dessen Bewegung die chemische Wirkung beschleunigt. — Auch fand ich in einer Sommerwärme von 20—30° C. bei Anwendung von 5 Zoll langen sehr engen und zugleich sehr dicken Glasröhren folgendes: Füllt man die Röhre zu ⅔ mit mäfsig starker Salzsäure, schiebt dicht über die Salzsäure ein Stück Zink, schmelzt zu und legt die Röhre nach dem Erkalten horizontal, so wird sie in 4 Stunden unter heftigem Knall zersprengt. Da eine Röhre von gleicher Stärke bei 25° tropfbare Kohlensäure zu halten vermochte, ohne zersprengt zu werden, deren Elasticität bei dieser Temperatur zu 50 Atmosphären geschätzt werden kann, so muss die des Wasserstoffgases noch gröfser gewesen sein. Verfährt man ebenso mit einem Gemisch von 1 Vitriolöl und 8 Wasser, so erfolgt keine Zersprengung, auch wenn man die Röhre mehrere Wochen horizontal legt, unter täglichem Aufrechtstellen. Beim Abschneiden der Spitze entweicht das Gas mit mäfsigem Knall, ohne die Röhre zu zersprengen, und die Säure zeigt sich fast ganz mit Zink gesättigt. Hiernach scheint die Zersetzung durch starken Druck nicht aufgehoben, aber wohl erlangsamt zu werden.

Ferner würde folgende (in Berzelius *Lehrbuch* 5, 9 aufgeführte) Erfahrung hierher gehören: Wenn man in einem starken gläsernem Gefäfse auf Stücke von kohlensaurem Kalk eine etwas verdünnte Säure giefst und dass Gefäss luftdicht verschliefst, so hört die Auflösung nach einer Weile auf, der Kalk wird nicht weiter angegriffen, man mag ihn auch noch so lange in der Säure lassen; aber, wenn geöffnet wird, löst er sich in einigen Minuten wieder auf. Dieses würde beweisen, dass die Affinität der Kohlensäure zum Kalk gröfser ist, als die der Schwefel-, Salpeter- oder Salz-Säure, dafs diese Säuren nur bei schwächern Druck den kohlensauren Kalk zu zersetzen vermögen, wo die Affinität der Wärme zur Kohlensäure, die damit ein Gas bildet, mitwirkt, dafs dagegen bei starkem Druck die Kohlensäure jene Säuren aus ihrer Verbindung mit dem Kalk treiben würde. *Sch.* 12. — Aber Salzsäure von mittlerer Stärke wenigstens zeigt nach meinen Versuchen ein anderes Verhalten. Dieselbe, wie oben mit überschüssigem Kalkspath in einer Röhre eingeschmolzen, horizontal gelegt, aber täglich aufrecht gestellt, um die Berührungspuncte zu erneuern, zeigte sich nach 14 Tagen mit einer 2 Linien dicken höchst beweglichen Schicht von tropfbarer Kohlensäure bedeckt. Beim Abschneiden der Spitze zersprang die obere Hälfte der Röhre mit heftigem Knall und die übrige Flüssigkeit zeigte sich neutral gegen Lackmus. Dieser Versuch beweist, dass die Salzsäure den kohlensauren Kalk auch bei einem Drucke zersetzt, bei welchem die Kohlensäure tropfbar flüssig wird, und dass also die Affinität der Salzsäure zum Kalk gröfser ist, als die der Kohlensäure.

Endlich gehört hierher die Erfahrung von Petzhold (*J. pr. Chem.* 17, 464), nach welcher Quarzpulver aus gleich viel kohlensaurem Kalk beim Weifsglühn in einem offenen Gefäfse die Kohlensäure austreibt, aber nicht in einem verschlossenen starken eisernen Gefäfse. Hier lässt sich mit grofser Wahr-

scheinlichkeit annehmen, dass die Affinität der Kieselerde zum Kalk schwächer ist, als die der Kohlensäure, und dass zur Bildung des Kieselerdekalkes die Affinität der Wärme zur Kohlensäure mitzuwirken hat.

b. In anderen Fällen scheint die verschiedene Temperatur dadurch einen verschiedenen Erfolg zu bewirken, dass die Cohäsion (oder die Affinität?) der Stoffe in der Kälte und Wärme in einem verschiedenem Grade zu- und abnimmt, und hier findet vorzüglich BERTHOLLETS Gesetz über die Zersetzung der Salze durch doppelte Affinität seine Anwendung.

Eine Auflösung von Kochsalz und Bittersalz, bei gewöhnlicher oder etwas höherer Temperatur verdunstend, lässt beide Salze unverändert anschiefsen (S. 123); aber bei 0° und darunter krystallisirt aus dieser Lösung, wie schon SCHEELE fand, gewässertes schwefelsaures Natron heraus, und die Auflösung hält Chlormagnium; bei gelindem Erwärmen des Ganzen entsteht wieder Kochsalz und Bittersalz. Aber über 50° setzt nach H. ROSE (*Pogg.* 35, 180) diese Lösung wiederum schwefelsaures Natron ab, und zwar wasserfreies. Diese Erscheinungen lassen sich aus der so verschiedenen Löslichkeit des schwefelsauren Natrons in Wasser bei verschiedenen Temperaturen erklären; bei 0° braucht 1 Theil schwefelsaures Natron 8,2, bei 33° die kleinste Menge, nämlich 0,33, und bei 50,4° wieder 0,38 Theile Wasser. Unter 0° und über 50° muss die Löslichkeit noch bedeutend abnehmen. Da nun nach BERTHOLLETS Gesetz immer das am wenigsten lösliche Salz entsteht, so scheidet sich sowohl bei grofser Kälte, als über 50° schwefelsaures Natron ab, weil die Löslichkeit desselben bei diesen Extremen der Temperatur geringer ist, als die des Kochsalzes und Bittersalzes; bei mittlerer Temperatur, wo das schwefelsaure Natron leichter löslich ist, als Kochsalz und Bittersalz, bleiben diese dagegen unzersetzt.

Auf gleiche Weise zersetzt sich in Wasser gelöstes schwefelsaures Natron mit Chlorkalium bei gewöhnlicher Temperatur in schwefelsaures Kali und Chlorkalium, während aus einer Auflösung der beiden letzteren Salze bei — 20° nach HAHNEMANN und RICHTER (*Stöchiom.* 2, 224) schwefelsaures Natron anschiefst. Bei gewöhnlicher Temperatur ist nämlich das schwefelsaure Kali, in der Kälte ist das schwefelsaure Natron das schwieriger lösliche Salz. — Nach CONSTANTINI gibt Alaun mit Kochsalz in der Frostkälte Krystalle von Glaubersalz und nach HAHNEMANN soll sogar aus einem Gemisch von gesättigter Kochsalz- und Gyps-Lösung in starker Kälte Glaubersalz anschiefsen.

Weniger genügend lassen sich folgende Fälle aus einer unverhältnissmäfsigen Aenderung der Cohäsion durch Temperaturwechsel erklären:

Eine wässrige Lösung des schwefelsauren Kalkes gibt mit der des Chlorbaryums einen Niederschlag von schwefelsaurem Baryt, während Chlorcalcium gelöst bleibt. *Sch.* 52. Schmelzt man dagegen Chlorcalcium mit schwefelsaurem Baryt zusammen, so bildet sich ein Gemenge von schwefelsaurem Kalk und Chlorbaryum, welches letztere sich durch schnelles Auskochen der gepulverten Masse mit Wasser und Filtriren ausziehen lässt, während sich bei längerem Zusammenstehen unter Wasser wider Alles in schwefelsauren Baryt und Chlorcalcium zersetzt. Kommt hierbei die Affinität des Wassers zum Chlorcalcium in Betracht?

Schwefelsaurer Baryt zersetzt sich sowohl beim Schmelzen mit kohlensaurem Natron, als beim Kochen mit dessen wässriger Lösung (wiewohl nur unvollständig) in kohlensauren Baryt und schwefelsaures Natron; umgekehrt wird, wie KÖLREUTER gezeigt hat, bei gewöhnlicher

Temperatur kohlensaurer Baryt mit schwefelsaurem Natron in schwefelsauren Baryt und kohlensaures Natron umgewandelt. *Sch.* 93.

Verdünnter schwefelsaurer Kalk bleibt beim Zumischen von schwefelsaurem Natron klar, setzt aber beim Erwärmen schwefelsauren Kalk ab. PERSOZ.

Alaunlösung trübt sich nicht mit sehr kleinen Mengen von kohlensaurem Kalk oder Natron und giebt, bei sehr gelinder Wärme verdunstet, Krystalle von cubischem Alaun. Aber bei stärkerem Erhitzen trübt sich die Auflösung unter Absatz von basisch schwefelsaurer Alaunerde, die sich beim Abkühlen wieder löst. PERSOZ (*Chim. molec.* 386).

Eine Auflösung von reiner essigsaurer Alaunerde trübt sich nicht beim Erhitzen, aber wohl, wenn sie schwefelsaures Ammoniak, Kali, Natron oder Bittererde beigemischt enthält; schwächer bei Zusatz von Salpeter, nicht bei Zusatz von salpetersaurem oder salzsaurem Baryt, salzsaurem Kalk oder essigsaurem Bleioxyd. Der aus Alaunerdehydrat bestehende Niederschlag verschwindet bei jedesmaligem Abkühlen und erscheint wieder bei jedesmaligem Erhitzen. GAY-LUSSAC (*Ann. Chim.* 74, 193, auch *Schw.* 5, 49; ferner *Ann. Chim. Phys.* 6, 201, auch *Schw.* 21, 96).

Schwefelsaures Eisenoxyd, mit essigsaurem Kali gemischt, setzt beim Kochen Eisenoxydhydrat ab.

Ein wässriges Gemisch von boraxsaurem Natron und schwefelsaurer Bittererde giebt bei jedesmaligem Erhitzen einen Niederschlag von boraxsaurer Bittererde, welcher sich bei jedesmaligem Erkalten wieder löst.

Metallisches Silber entzieht dem in Wasser gelösten schwefelsauren Eisenoxyd in der Siedhitze Sauerstoff, so dass eine Auflösung von schwefelsaurem Silberoxyd und schwefelsaurem Eisenoxydul entsteht; in der Kälte fällt wieder alles Silber metallisch nieder, und die Auflösung hält wieder schwefelsaures Eisenoxyd. *Sch.* 94.

In vielen andern Fällen findet nur scheinbar eine reciproke Affinität statt.

Fügt man Ammoniak zu einfach schwefelsaurer (salzsaurer oder salpetersaurer) Bittererde, so wird es aufgenommen unter Fällung von Bittererde; umgekehrt entwickelt Bittererde Ammoniak aus dem einfach schwefelsauren (salzsauren oder salpetersauren) Ammoniak und löst sich auf. In beiden Fällen findet jedoch die Zersetzung nur zur Hälfte statt, in welchem Ueberschusse man auch Ammoniak oder Bittererde zufügen möge. Im ersten Fall bleibt die Hälfte der schwefelsauren Bittererde unzersetzt und vereinigt sich mit dem erzeugten schwefelsauren Ammoniak zu einem Doppelsalze, welches auf 2 At. Säure 1 At. Bittererde und 1 At. Ammoniak enthält; im letzteren Falle bleibt die Hälfte des Ammoniaksalzes unzersetzt und erzeugt mit der gebildeten schwefelsauren Bittererde dasselbe Doppelsalz. *Sch.* 95 und 96.

Salpetersäure erzeugt mit Chlorkalium salpetersaures Kali unter Entwickelung von Salzsäure; umgekehrt wird salpetersaures Kali durch überschüssige Salzsäure in Chlorkalium verwandelt. Ohne Zweifel ist die Affinität des Kaliums zum Sauerstoff + der des Chlors zum Wasserstoff + der der Salpetersäure zum Kali gröfser, als die Affinität des Kaliums zum Chlor + der des Wasserstoffes zum Sauerstoff; somit erklärt sich der erste Fall von selbst. *Sch.* 97. Soll umgekehrt salpetersaures Kali durch Salzsäure in Chlorkalium zersetzt werden, so ist ein grofser Ueberschuss derselben und Erwärmung erforderlich; die Salpetersäure wird nicht als solche ausgeschieden, sondern durch die überschüssige Salzsäure in Untersalpetersäure, Chlor und Wasser zersetzt. *Sch.* 98. Also nicht die stärkere Salpetersäure, sondern die viel schwächere Untersalpetersäure wird durch die Salzsäure ausgetrieben. — Während Salpetersäure aus wässrigem arsenigsauren Kali die arsenige

Säure ausscheidet, so wird salpetersaures Kali beim Glühen mit arseniger Säure unter Entwicklung von salpetriger Säure in arseniksaures Kali verwandelt. Hier wird die stärkere Salpetersäure durch Verlust von Sauerstoff in die schwächere salpetrige Säure und umgekehrt die schwächere arsenige Säure durch Aufnahme von Sauerstoff in die stärkere Arseniksäure umgewandelt. Die Affinität der arsenigen Säure zum Sauerstoff + der der Arseniksäure zum Kali überwindet die Affinität der salpetrigen Säure zum Sauerstoff + der der Salpetersäure zum Kali. *Sch* 99.

Auch daraus hat man auf reciproke Affinität schliefsen wollen, dass Salze, die sich, in wenig Wasser gelöst, mit einander durch doppelte Affinität unter Fällung eines schwer löslichen Salzes zersetzen, bei gröfserer Verdünnung keinen Niederschlag geben, wenn auch die vorhandene Wassermenge nicht hinreichend sein würde, das schwer lösliche Salz, das hier entstehen kann, für sich gelöst zu erhalten. Während z. B. der schwefelsaure Kalk gegen 400 Theile Wasser zur Auflösung nöthig hat, so gibt das etwa in 200 Wasser gelöste Chlorcalcium (aus welchem eine mehr als gleiche Menge schwefelsaurer Kalk entstehen würde), keinen Niederschlag mit schwefelsaurem Kali. Hieraus folgern manche Chemiker, dass bei gröfserer Wassermenge das Chlorcalcium durch das schwefelsaure Kali nicht zersetzt werde, da, wenn sich schwefelsaurer Kalk bildete, über die Hälfte desselben niederfallen müsste. Doch ist es einfacher anzunehmen, dass auch hier die Bildung des schwefelsauren Kalkes erfolgt, dieser jedoch durch Vermittlung des zugleich gebildeten Chlorkaliums reichlicher in Wasser gelöst wird, als es sonst der Fall sein würde. So fand schon Guyton Morveau, dass Kalkwasser, durch hindurchgeleitete Kohlensäure getrübt, sich beim Zusatz von schwefelsaurem Kali oder Chlorkalium wieder klärt, wohl, sofern die Gegenwart dieser Kalisalze den kohlensauren Kalk in Wasser etwas löslicher macht; und Karsten (*Schrift. d. Berl. Akad.* 1841) zeigte, dass auch viele leicht lösliche Salze durch Vermittlung anderer Salze reichlicher löslich werden. Aus diesen Affinitäten der Salze gegen einander und der dadurch vermittelten reichlichern Löslichkeit im Wasser erklärt sich das Vorkommen von kohlensaurem und schwefelsaurem Kalk, kohlensaurer Bittererde u. s. w. in Mineralwassern in gröfserer Menge, als sie in reinem Wasser enthalten sein können, und man ist durch diese Erscheinung keineswegs genöthigt, in diesen Wassern die Existenz solcher Salze anzunehmen, die mit einander unverträglich sind, d. h. die sich bei derselben Temperatur mit einander zersetzen und eine Fällung bewirken würden, wofern die Wassermenge geringer wäre. Vergl. Berthollet (*Statique chim.* 1, 103 u. 129); Brandes (*Schw.* 43, 153; 46, 403).

Mehrere andere zu der Lehre von der reciproken Affinität gehörige Thatsachen, welche noch einer genaueren Prüfung bedürfen, finden sich bei Scheele (*Opusc.* 1, 223); Grotthuss (*Scher. N. Bl.* 275); N. Fischer (*Pogg.* 7, 263); Berthollet (*Statique chim.* 1, 81, 99, 100, 401) und Dulong (*Ann. Chim.* 82, 273, auch *Schw.* 5, 369), bei dessen Versuchen über die Zersetzung unlöslicher Salze durch lösliche die verschiedene Temperatur, welche entgegengesetzte Erfolge bewirken konnte (S. 127) nicht genug beachtet zu sein scheint.

2. Umstände und Erfolge der Zersetzung.

a. *Temperaturveränderung.* Da bei der Verbindung der Stoffe in der Regel Wärme frei wird, so muss bei ihrer Trennung an und für sich eine eben so grofse Wärmemenge wieder latent werden. Dennoch wird bei den meisten Zersetzungen *Temperaturerhöhung,* selbst bis zu heftiger Feuerentwicklung wahrgenommen, und es sind hierbei folgende Fälle zu unterscheiden:

α. Das Wasserstoffhyperoxyd entwickelt bei seiner durch Erwärmung oder pulverige Körper eingeleiteten Zersetzung in Wasser und Sauerstoffgas, ungeachtet zur Bildung dieses Gases viel Wärme latent werden muss, noch viel freie Wärme, ja selbst Licht. Dieser besondere Fall lässt vermuthen, dass bei der Bildung dieser höchst losen Verbindung keineswegs Wärme frei, sondern latent wird, dass sich Sauerstoffgas + Wärme mit dem Wasser verbindet. — Aehnlich möchte es sich mit einigen bromsauren Metalloxyden verhalten, die beim Erhitzen unter einem plötzlichen Erglühen in Sauerstoffgas und Brommetall zerfallen.

β. Wenn sich Stoffe aus ihrer Lösung in einer tropfbaren oder elastischen Flüssigkeit in Folge der durch Erkältung erhöhten Cohäsion in fester Gestalt ausscheiden, so tritt Wärmeentwickelung ein, indem die Flüssigkeitswärme wieder frei wird, welche die Stoffe bei der vorhergegangenen Auflösung absorbirt hatten.

γ. Die meisten Zersetzungen erfolgen dadurch, dass gröſsere Affinitäten kleinere überwinden. Wenn nun auch durch Aufhebung der durch die kleineren ruhenden Affinitäten bewirkten Verbindungen Wärme latent wird, so muss durch die Befriedigung der gröſseren trennenden Affinitäten eine noch gröſsere Wärmemenge frei werden, und die bei der Zersetzung eintretende Temperaturerhöhung drückt die Differenz dieser beiden Wärmemengen aus. — Wenn A bei seiner Verbindung mit B eine Wärmemenge = 2 und mit C eine Wärmemenge = 3 entwickelt, so muss bei der Zersetzung von AB durch C und Bildung von AC eine Wärmemenge = 3 — 2 = 1 frei werden.

Temperaturerniedrigung tritt ein, wenn sich aus starren oder flüssigen Verbindungen Zersetzungsstoffe in Gasform entwickeln, und die hierdurch hervorgebrachte Wärmeverschluckung nicht durch eine, durch neue Verbindungen veranlasste, Wärmeentwicklung compensirt wird. — Kohlensaures Gas entwickelt sich aus damit beladenem Wasser bei Verminderung des Druckes unter Temperaturerniedrigung; dagegen aus wässrigem kohlensauren Natron bei Zusatz von Schwefelsäure unter schwacher Temperaturerhöhung.

Ueber Entwicklung von Elektricität bei Zersetzungen s. *Elektricität.*

b. Die *Zeit,* in welcher die Zersetzung erfolgt, hängt gröſstentheils von den (S. 39) angeführten Umständen ab. Ist einer der Zersetzungsstoffe gasförmig, und hat er sich aus einer tropfbaren Flüssigkeit zu entwickeln, so wird die Zersetzung durch die Gegenwart eckiger Körper beschleunigt.

c. *Qualitätsänderung.* Bei jeder Zersetzung entstehen wenigstens 2 heterogene Materien oder Zersetzungsstoffe, welche starr, tropfbar oder elastisch flüssig sein können; und, so lange sie sich noch nicht vermöge ihres verschiedenen spec. Gewichts geschieden haben, ein trübes undurchsichtiges Gemenge darstellen.

Entstehen bei der Zersetzung *elastische Zersetzungsstoffe,* so können sie das Aufbrausen und die Verpuffung bewirken. — Das *Aufbrausen, Effervescenz* erfolgt, wenn sich bei der in einer tropfbaren Flüssigkeit vor sich gehenden Zersetzung ein elastischer Stoff allmälig entwickelt und in Blasen aufsteigt. — Kohlensaures Kali und Schwefelsäure.

Bei der *Verpuffung, Detonation,* oder, wenn das Geräusch geringer ist, bei der *Verzischung,* entwickelt sich ein elastischer Zersetzungsstoff (oder auch mehrere) aus einem festen (Knallsilber), tropfbaren (Chlorstickstoff), oder elastischen (Chloroxyd) Körper fast augenblicklich, und indem er das seiner (häufig durch höhere Temperatur gesteigerten) Elasticität entsprechende viel gröfsere Volum einzunehmen sucht, drückt er mit Gewalt die Luft und andere Gegenstände zurück und veranlasst Knall und Zerschmetterung fester Gegenstände. — Auch gasförmige Verbindungen, wie Chloroxyd, können sich unter Verpuffung zersetzen, weil die getrennten Bestandtheile, wie Chlorgas und Sauerstoffgas, ein gröfseres Volum einnehmen, als die Verbindung besafs. — Die bei vielen dieser Verpuffungen eintretende Lichtentwicklung rührt oft davon her, dass sich bei der Zersetzung wegen Bildung inniger Verbindungen Feuer entwikkelt, wie bei Schiefspulver, Knallpulver u. s. w. und diese höhere Temperatur ertheilt zugleich den entstehenden Gasen und Dämpfen eine um so höhere Elasticität und verstärkt hiemit die Verpuffung. Bei der Zersetzung des Chloroxyds, Chlorstickstoffs, Iodstickstoffs u. s. w., welche mit keiner bis zum Glühen gehenden Temperaturerhöhung verknüpft zu sein scheint, ist die Lichtentwicklung vielleicht aus der heftigen Compression der den verpuffenden Körper umgebenden Luft zu erklären. — Die von BRIANCHON (*Bibl. univ.* 28, 393) versuchte Theorie der Detonation einiger Knallgemische ist von GAY-LUSSAC (*Ann. Chim. Phys.* 29, 53) als unstatthaft dargelegt. Auch hat R. BÖTTGER (*Ann. Pharm.* 29, 75) gezeigt, dass die verpuffende Wirkung des Knallsilbers nach allen Richtungen gleich stark ist.

Entstehen bei einer Zersetzung mehrere *tropfbar flüssige Zersetzungsstoffe,* so bilden sie ein trübes Gemenge, bis sie sich ihrem verschiedenen spec. Gewichte gemäfs über einander gelagert haben. — In Weingeist gelöstes flüchtiges Oel mit Wasser.

Wenn bei der Zersetzung einer tropfbaren oder elastischen Flüssigkeit *feste Zersetzungsstoffe* entstehen, und sich als specifisch schwerer zu Boden setzen, so heifsen sie *Niederschlag, gefällter Körper, Präcipitat,* und eine Zersetzung dieser Art heifst *Fällung, Niederschlagung, Präcipitation,* und zwar *freiwillige Niederschlagung, Präcipitatio spontanea,* wenn die Ausscheidung des festen Stoffs blofs in Folge einer Temperaturveränderung eintritt (S. 108); dagegen *erzwungene* oder *ächte Niederschlagung, Präcipitatio coacta,* wenn die Ausscheidung des festen Stoffes durch das Hinzutreten eines andern wägbaren Stoffes, des *Fällungsmittels* oder *Präcipitans* bewirkt wird. Ist der

starre Zersetzungsstoff specifisch leichter als die Flüssigkeit, und erhebt sich daher über diese, so wird er als *Rahm, Cremor* unterschieden. — Das Präcipitat und der Rahm kann sowohl ein Educt als ein Product sein. — Kalk aus Kalkwasser durch Weingeist gefällt, ist ein Educt; kleesaurer Kalk aus Kalkwasser durch Kleesäure gefällt, ist ein Product.

Die Atome des festen Zersetzungsstoffes vereinigen sich im Augenblicke ihrer Ausscheidung oder Bildung jedesmal zu gröfseren Massen, die jedoch, vorzüglich je nach der Natur der Stoffe eine verschiedene Gröfse und Form besitzen, so dass sich aus dem äufsern Ansehen des Niederschlags einigermaafsen auf seine Natur schliefsen lässt; doch fliefst auch die Zeit, in welcher die Zersetzung erfolgt, und die verschiedene Verdünnung der Flüssigkeit auf dieses Ansehen ein. Es lassen sich bei den Niederschlägen vorzüglich folgende Formen unterscheiden, von denen die 2 ersten als amorph, die übrigen als krystallisch zu betrachten sind: *Flockig;* Vereinigung zu gröfsern, lockern, fadigen Massen. Alaunerdehydrat, Eisenoxydhydrat, phosphorsaurer Kalk. — *Käsig;* die Massen sind hier noch gröfser, dichter und fester, aber ebenfalls unkrystallisch. Chlorsilber, wie es aus einem aufgelösten Silbersalze durch Salzsäure gefällt wird; Kässtoff, aus Milch durch Säure gefällt. — *Pulvrig;* die Atome sind nur zu kleinen, undeutlich krystallischen Massen vereinigt. Schwefelsaurer Baryt, aus aufgelösten Barytsalzen durch Schwefelsäure, Silber aus salpetersaurem Silberoxyd durch Eisenvitriol gefällt. — *Körnig;* grobpulvrige, deutlichere Krystallmassen. Schwefelsaures Kali, aus wässrigen kohlensauren Kali durch Schwefelsäure gefällt. — *Dendritisch;* Vereinigung vieler einzelner Krystalle zu gröfseren zweigförmigen Massen. *Metallbäume.*

V. Affinitätsgröfse.

Es muss ein durch Zahlen ausdrückbares Verhältniss geben, in welchem die Gröfse der Affinitäten zu der Gröfse anderer Naturkräfte, wie Schwerkraft, Adhäsion oder Cohäsion steht. *Absolute Affinitätsgröfse.* — Da eine in der Wärme gesättigte Salpeterlösung bei 0° wegen zunehmender Cohäsion einen Theil des Salpeters anschiefsen lässt, so könnte man untersuchen, welches angehängte Gewicht bei 0° nöthig ist, um einen Salpeterkrystall von einer bestimmten Dicke zu zerreifsen. Dieses Gewicht würde die Affinität des bei 0° mit Salpeter gesättigten Wassers zu mehr Salpeter ausdrücken. Denn nach beendigter Krystallisation bei 0° hat sich die Affinität mit der Cohäsion ins Gleichgewicht gestellt. Eben so liefse sich mit anderen in Wasser löslichen Körpern verfahren, wobei die Cohäsion immer an einem Krystalle derselben Dicke bestimmt werden müsste. — In gleichem Sinne schlugen Lavoisier u. Laplace vor, bei verschiedenen Graden unter 0 eine verschieden stark verdünnte Säure mit Eis zusammen zu bringen, und zu untersuchen, bei welchem Kältegrade und bei welcher Verdünnung ihre auflösende Wirkung auf das Eis aufhöre, also ihre Affinität zum Eise mit dessen Cohäsion ins Gleichgewicht komme, und auf diese Weise die Affinität der Säure zum Eis, je nach ihrer verschiedenen Concentration, auf Thermometergrade zurück zu bringen. Eben so liefse sich mit Salzen und Eis verfahren; da z. B. Kochsalz bei — 20°C nicht mehr auf Eis wirkt, salzsaurer Kalk dagegen noch bei — 60°, so muss die Affinität des letztern zum Wasser viel gröfser sein, als die des erstern. — Allein auf diese Weisen lassen sich blofs für die schwächsten und unwichtigsten Affinitäten Gewichte oder Temperaturgrade festsetzen, durch die sie ausgedrückt werden können. Alle nur irgend bedeutende Affinitäten überwiegen in einem solchen Grade die Cohäsion, dass eine Vergleichung der beiden Kräfte unmöglich wird.

Vor der Hand begnügt man sich mit der ungefähren Bestimmung der *relativen Affinitätsgröfse*, d. h. des Verhältnisses, in welchem die einzelnen Affinitätsgröfsen gegen einander stehen, ohne Rücksicht auf andere Naturkräfte. Vielleicht gelangt man einst dahin, jeder Affinitätsgröfse eine bestimmte relative Zahl beizulegen; man ist aber bis jetzt zufrieden, wenn man im Stande ist mit einiger Sicherheit auszumitteln, in welcher Ordnung sich die Affinitäten verschiedener Stoffe gegen einen bestimmten der Stärke nach folgen.

Ist die Affinität zwischen zwei Stoffen bei verschiedener Temperatur verschieden grofs? So wie die Wärme dadurch, dass sie die homogenen Atome von einander zu entfernen strebt, die Cohäsion schwächt, könnte sie auch durch Entfernung der heterogenen Atome die Affinität verringern. Es scheint jedoch, dass, so lange ihre Wirkung nicht so weit geht, dass sie mit dem einen Stoffe eine gasförmige Verbindung bildet, wodurch sie gleich einer dritten wägbaren Materie die Verbindung aufhebt, sie den chemischen Zusammenhalt nicht schwächt, wahrscheinlich, weil sie bei einer Verbindung von 2 wägbaren Stoffen blofs die zusammengesetzten Atome von einander zu entfernen strebt, nicht die einfachen, die ein zusammengesetztes Atom bilden. Auf der andern Seite könnte man aus den S. 36, D angeführten Erscheinungen schliefsen, dass erhöhte Temperatur die Affinität steigere. Wenn sich z. B. der Schwefel mit dem Kohlenstoff in der Glühhitze vereinigt, so könnte man vermuthen, dass durch diese die Affinität erst hervorgebracht, oder wenigstens in dem Maafse erhöht sei, dass sie die Cohäsion des Kohlenstoffes zu überwinden vermöge; dann müsste aber der Schwefelkohlenstoff in der Kälte, wo die Affinität wieder aufhörte oder abnähme und die Cohäsion des Kohlenstoffs wüchse, wieder in seine Bestandtheile zerfallen. Dieses ist aber weder bei dieser, noch bei allen übrigen innigeren Verbindungen der Fall, also ist die Affinität zwischen solchen Stoffen auch in der Kälte vorhanden und die Wärme bringt die Affinität nicht erst hervor, sondern begünstigt auf eine nicht weiter erklärte Weise die Aeufserung derselben. Vor der Hand ist also kein Grund zu der Annahme vorhanden, dass die Affinität zwischen 2 Stoffen je nach der Temperatur verschieden grofs ist. Nur wenn man das Berthollet'sche Gesetz über die doppelte Affinität nicht aus dem Einfluss der Cohäsion, sondern daraus erklären wollte, dass immer die innigern Verbindungen entstehen und diese die relativ minder löslichen sind (S. 120) hätte man z. B. bei der reciproken Affinität zwischen Kochsalz und Bittersalz (S. 127) anzunehmen, dass je nach der verschiedenen Temperatur die Affinitätsgröfsen etwas verschieden sind.

Zur Bestimmung der relativen Affinitätsgröfse sind vorzüglich folgende Methoden versucht worden:

A. Man schliefst aus den Erfolgen des Affinitätenconflictes auf die verschiedene Affinitätsgröfse, indem man von dem Grundsatz ausgeht, dass die trennenden Affinitäten gröfser sein müssen, als die ruhenden.

a. Zersetzungen, bei welchen die Affinität der Wärme mitwirkt.

Viele Verbindungen wägbarer Stoffe werden durch höhere Temperatur zersetzt, indem sich die Wärme mit dem einen Bestandtheil zu einer elastischen Flüssigkeit vereinigt. Man muss bei der Wärme annehmen, dass ihre Affinität

gegen wägbare Stoffe mit der Menge, in der sie angehäuft ist, also mit der Temperatur zunimmt; dass daher eine um so höhere Temperatur nöthig ist, um die Verbindung eines fixeren Stoffes mit einem flüchtigern zu zersetzen, je gröſser die Affinität zwischen beiden. Hiernach lässt sich vielleicht aus der zur Zersetzung nöthigen Temperatur die Affinitätsgröſse finden, wobei jedoch zugleich der Siedpunct des flüchtigern Bestandtheils in Rechnung gebracht werden muss.

Der Schwefelkies, FeS^2, entwickelt bei mäſsiger Glühhitze, die etwa auf 500° anzuschlagen ist, Schwefeldampf, und lässt Fe^7S^8; bei stärkerer Glühhitze (etwa = 800°?) geht er unter Verdampfung von noch etwas Schwefel in FeS über. Setzt man den Siedpunkt des Schwefels mit Dumas auf 440°, und nimmt obige Temperaturgrade, die jedoch genauer zu bestimmen wären, vorläufig als die richtigen an, so lieſse sich die Affinität des FeS zu so viel Schwefel, dass Fe^7S^8 entsteht, durch 800 — 440 = 360 ausdrücken und die des Fe^7S^8 zu so viel Schwefel, dass FeS^2 entsteht, durch 500 — 440 = 60. Das Schwefelgold, AuS^3 verliert allen Schwefel vielleicht schon bei 450°, und die Affinität des Goldes zum Schwefel wäre hiernach = 450 — 440 = 10. Da die meisten übrigen Schwefelmetalle sich beim Erhitzen nicht zersetzen, so beweist dieses, dass die Zahl, durch welche die Affinität des Schwefels zu diesen Metallen auszudrücken wäre, mehr beträgt, als die Temperaturgrade, welche die Schwefelmetalle ohne Zersetzung aushalten, — 440°. Eben so würde, wenn man die Temperatur, bei welcher die Zersetzung erfolgt, genauer bestimmte, die Affinität des Iods, Broms und Chlors gegen die wenigen Metalle, von welchen sie durch Erhitzung geschieden werden können, zu bestimmen sein; desgl. die des Quecksilbers und Arseniks zu einigen andern Metallen, die des Ammoniaks zu fixeren Säuren, wie Boraxsäure und Phosphorsäure und die der Kohlensäure zu den meisten Salzbasen. Die meisten Salzbasen verlieren die damit verbundene Kohlensäure schon bei schwacher Glühhitze, der Kalk bei stärkerer, der Strontian bei noch stärkerer, der Baryt nur im stärksten Essenfeuer, das Natron und Kali gar nicht. Hiernach müssen letztere 2 Basen die stärkste Affinität gegen Kohlensäure besitzen, und die Erfahrung, dass ihnen Kalk, Strontian und Baryt bei hinreichender Wassermenge die Kohlensäure entziehen, aus der gröſseren Affinität des Wassers zum ätzenden Kali und Natron zu erklären sein (S. 124). Das salpetersaure Kupferoxyd wird durch eine schwächere Hitze zersetzt als das salpetersaure Silberoxyd, woraus hervorgeht, dass das letztere Oxyd eine gröſsere Affinität zur Salpetersäure hat. Da endlich auch mehrere Sauerstoffverbindungen, wie Manganhyperoxyd, Chromsäure, Antimonsäure und Arseniksäure bei höherer Temperatur den Sauerstoff theilweise entwickeln, und die Oxyde der edlen Metalle völlig, und da die Verbindungen des Wasserstoffs mit Kohlenstoff, Phosphor und Schwefel und die des Stickstoffs mit Chlor und Iod bei verschieden starker Erwärmung zersetzt werden, so lässt sich die Affinität in diesen Verbindungen wenigstens vergleichungsweise bestimmen, nur dass, weil der Siedpunct des Sauerstoffes, Wasserstoffes und Stickstoffes unbekannt ist, keine bestimmte Zahlen ermittelt werden können. — Diese Methode die Affinitätsgröſse zu bestimmen verdient genauer geprüft zu werden.

b. Zersetzungen, bei welchen bloſs wägbare Stoffe ins Spiel kommen.

α Durch *einfache Affinität.* Wenn man findet, dass die Verbindung AB durch C zersetzt wird unter Bildung von AC, desgleichen die Verbindung AC durch D unter Bil-

dung von AD u. s. w., so folgert man hieraus, dass A zu D die gröfste Affinität hat, dann zu C, und die geringste zu B. Man kann auf diese Weise A in Bezug zu allen Stoffen prüfen, mit welchen es verbindbar ist. Setzt man dann A zu oberst und darunter alle mit A verbindbare Stoffe in der Ordnung, wie ihre Affinität zu A abnimmt, so erhält man die *Affinitätscolumne* von A. Werden dann auch andere einfache und zusammengesetzte Stoffe auf dieselbe Weise, wie A, untersucht, so dass jeder derselben eine eigene Columne erhält, und werden alle diese Columnen in eine gemeinschaftliche Tafel zusammengetragen, so erhält man eine *Affinitätstabelle, Tabula Affinitatum.*

Die erste noch sehr unvollkommene Tabelle entwarf Geoffroy d. Ä.; ihm folgten Gellert, Rüdiger, Limbourg, Marherr, de Fourcy, Demachy, Erxleben, Weigel, Wiegleb und Bergman.

Einige Beispiele mögen diese Methode erläutern: Kohlensaurer Kalk bildet mit Salzsäure salzsauren Kalk und Kohlensäure; der salzsaure Kalk wird durch Schwefelsäure in schwefelsauren Kalk und freie Salzsäure zersetzt; aus in Wasser gelöstem schwefelsauren Kalk fällt Kleesäure kleesauren Kalk, während freie Schwefelsäure im Wasser bleibt. Hiernach folgen sich in der Columne des Kalkes die 4 Säuren in der Ordnung: Kleesäure, Schwefelsäure, Salzsäure, Kohlensäure. — Aus in Wasser gelöster schwefelsaurer Alaunerde fällt das Ammoniak die Erde, schwefelsaures Ammoniak erzeugend; letzteres Salz wird durch Kalk in schwefelsauren Kalk und freies Ammoniak zersetzt; der schwefelsaure Kalk zerfällt mit wässrigem Kali in schwefelsaures Kali und freien Kalk; endlich gibt in Wasser gelöstes schwefelsaures Kali mit Barytwasser einen Niederschlag von schwefelsaurem Baryt, während freies Kali gelöst bleibt. Somit würden sich in der Columne der Schwefelsäure die hier betrachteten Basen in der Ordnung folgen: Baryt, Kali, Kalk, Ammoniak, Alaunerde.

So einfach und sicher diese Methode auch scheint, und so sehr sie geeignet ist, brauchbare Materialien zur Bestimmung der relativen Affinitätsgröfse zu liefern, so ist sie doch nicht über alle Zweifel erhaben, und erheischt bei ihrer Anwendung die gröfste Vorsicht. Besonders verdient der Einfluss, welchen Cohäsion, Elasticität und die Affinität des Auflösungsmittels ausüben, die sorgfältigste Berücksichtigung. Dass z. B. die Kleesäure aus in Wasser gelöstem schwefelsauren Kalk kleesauren Kalk fällt, könnte daraus erklärt werden, dass die Cohäsion des letztern Salzes gröfser ist, als die des erstern; und dass zugleich die Affinität des Wassers zur Schwefelsäure gröfser ist, als zur Kleesäure, und die Affinität der Schwefelsäure zum Kalk könnte daher doch gröfser sein, als die der Kleesäure. — Auch wurde vermuthet, die Salzsäure treibe die Kohlensäure aus dem kohlensauren Kalk nicht vermöge gröfserer Affinität, sondern, weil die Kohlensäure elastischer ist, d. h. gröfsere Affinität zur Wärme besitzt, als die Salzsäure; doch ist dieser Zweifel durch den S. 126 angeführten Versuch beseitigt, sofern die Zersetzung auch unter einem Druck erfolgt, bei dem sich die abgeschiedene Kohlensäure zu einer tropfbaren Flüssigkeit verdichtet. Dagegen ist S. 125 gezeigt worden, dass z. B. die Boraxsäure in der Glühhitze das schwefelsaure Natron zersetzt, während in der Kälte der umgekehrte Erfolg eintritt. Ueberhaupt zeigen die Fälle von reciproker Affinität (S. 121 bis 128), dass es wichtig ist, die Wirkung der Stoffe unter mannigfach abgeänderten Umständen zu prüfen, und bei den Schlüssen, welche man aus den Zersetzungen durch einfache Affinität hinsichtlich der Affinitätsgröfse zieht, nie die Umstände unberücksichtigt zu lassen, welche, wie in der

Lehre von der reciproken Affinität gezeigt wurde, den Erfolg umkehren und der schwächern Affinität den Sieg verschaffen können. Einen dieser Umstände, nämlich die verschiedene Temperatur, berücksichtigte schon Bergman. Auf seiner Tabelle werden die *Affinitates electivæ via humida* und *via sicca* unterschieden, je nachdem die Zersetzungen bei gewöhnlicher Temperatur oder in der Glühhitze vor sich gehen. Diese Unterscheidung ist freilich noch nicht erschöpfend, da oft schon bei verschiedenen Graden der Glühhitze entgegengesetzte Erfolge eintreten, und z. B. in der Rothglühhitze das Kalium dem Eisen den Sauerstoff entzieht, während in der Weifsglühhitze sich das Eisen des Sauerstoffs bemächtigt. Zugleich wird durch solche Unterscheidungen zugegeben, dass die Affinitätstabellen nicht immer die Affinitätsgröfsen angeben, sondern blofs die Zersetzungserfolge unter gewissen Umständen, daher auch diese Tabellen von manchen Chemikern *Fällungstafeln*, oder, richtiger *Zersetzungstafeln* genannt worden sind.

Auch darf nicht übersehen werden, dass ein Stoff C dem Stoff B oft nur einen Theil des Stoffes A entzieht. Wenn Natron aus einer Auflösung des Chlorbleis in Wasser, die sich als salzsaures Bleioxyd betrachten lässt, das Bleioxyd fällt, so beweist dieses noch nicht, dass das Natron eine gröfsere Affinität zur Salzsäure hat, als das Bleioxyd; denn der Niederschlag ist eine Verbindung von 4 Atom Bleioxyd mit 1 Atom Salzsäure, und dieselbe Verbindung entsteht auch umgekehrt, unter Ausscheidung des Natrons, wenn man überschüssiges Bleioxyd mit einer Lösung von salzsaurem Natron digerirt. Es folgt hieraus, dass 4 At. Bleioxyd eine gröfsere Affinität gegen 1 At. Salzsäure besitzen, als 1 At. Natron; dass aber 1 At. Natron eine gröfsere Affinität zur Salzsäure hat, als 1 At. Bleioxyd, und diesem daher $\frac{3}{4}$ der Säure entzieht. Daher ist bei Fällungen der Art genau zu untersuchen, ob der Niederschlag den ausgeschiedenen Stoff B in reiner Gestalt enthält, oder noch in Verbindung mit einem Theil des Stoffes A.

Sehr häufig endlich erhält man beim Zusammenbringen von AB mit C nicht AC und B, sondern AC und BC. Wenn man z. B., um zu erfahren, ob Arsenik oder Schwefel eine gröfsre Affinität zum Sauerstoff hat, arsenige Säure mit Schwefel erhitzt, so entsteht zwar schweflige Säure, aber das ausgeschiedene Arsenik bildet mit einem andern Theil des Schwefels Schwefelarsenik. *Sch.* 100. — Man kann hier nicht folgern, dass die Affinität des Sauerstoffs zum Schwefel gröfser ist, als zum Arsenik, sondern blofs, dass die Affinität des Schwefels zum Sauerstoff + der des Schwefels zum Arsenik gröfser ist, als die des Arseniks zum Sauerstoff; und auch die Affinität der Wärme zur schwefligen Säure ist hierbei in Rechnung zu bringen.

β. Durch *doppelte Affinität.* — Guyton Morveau nahm an, dass, wenn sich 2 Salze wechselseitig zersetzen, die Summe der 2 trennenden Affinitäten gröfser sein müsse, als die der 2 ruhenden. Nach den Zersetzungen, welche die Salze einiger Säuren und Salzbasen mit einander zeigen, suchte er den Affinitäten derselben solche Gröfsen beizulegen, dass die Berechnung dem Erfolge entsprach. So fand er durch Tasten folgende Zahlen:

	Schwefelsäure	Salpetersäure	Salzsäure	Essigsäure	Kohlensäure
Baryt	66	62	36	28	14
Kali	62	58	32	26	9
Natron	58	50	31	25	8
Kalk	54	44	24	19	12
Ammoniak	46	38	21	20	4
Bittererde	50	40	22	17	6
Alaunerde	40	36	18	15	2

Hiernach mufs sich das schwefelsaure Natron mit dem salzsauren Baryt zersetzen, weil 66 + 31 (= 97) mehr beträgt, als 58 + 36 (= 94); eben so das kohlensaure Kali mit dem essigsauren Kalk, weil 12 + 26 > 19 + 9 u. s. w. Aber in mehreren Fällen, wo Zersetzung eintritt, sind die Summen gleich; z. B. bei schwefelsaurem Kali und salpetersaurem Baryt (62 + 62 = 66 + 58) und bei schwefelsaurem Kali und salzsaurem Baryt (62 + 36 = 66 + 32). In andern ist sogar die Summe der ruhenden Affinitäten gröfser, als die der trennenden, so dass die Berechnung mit der Erfahrung in directem Wiederspruch steht; z. B. salpetersaurer Baryt und schwefelsaures Natron (62 + 58 > 50 + 66); eben so zersetzt sich salpetersaurer Baryt mit schwefelsaurem Ammoniak, mit schwefelsaurem Kalk, mit schwefelsaurer Bittererde oder mit kohlensaurem Natron, und schwefelsaure Bittererde mit kohlensaurem Ammoniak, wiewohl die Berechnung das Gegentheil angibt. Auch gibt Guyton Morveau der Affinität der Salpetersäure und Salzsäure zum Baryt gröfsere Zahlen als der zum Kali, wiewohl dieses aus dem salpeter- oder salz-sauren Baryt den Baryt ausscheidet. — Ueberhaupt ist leicht einzusehen, dass man sich vergeblich bemühen würde, die obigen Zahlen zu rectificiren, und sämmtlichen Zersetzungen dieser Salze durch doppelte Affinität anzupassen, da diese Erfolge nicht blofs von der Summe der Affinitätsgröfsen, sondern auch von der Cohäsion, der Temperatur und dem Lösungsmittel abhängig sind.

B. Man sucht aus der Adhäsionsgröfse zwischen 2 Stoffen ihre relative Affinitätsgröfse zu bestimmen. — Guyton Morveau betrachtete die Adhäsion als eine anfangende Affinität; die heterogenen Stoffe ziehen sich erst in Masse an, bevor sie, in ihre Atome zertheilt, chemische Verbindungen bilden. Je gröfser daher die Affinität zwischen 2 Stoffen, desto gröfser ist auch ihre Adhäsion, und durch Bestimmung der Adhäsionsgröfse muss die Affinitätsgröfse gefunden werden können. Morveau hängte eine Metallscheibe von 1 Zoll Durchmesser an die eine Seite des Wagbalkens, brachte ihn durch auf die entgegengesetzte Wagschale gelegte Gewichte ins Gleichgewicht, näherte der Scheibe ein mit Quecksilber gefülltes Gefäfs, so dass ihre untere Fläche genau damit in Berührung kam, und untersuchte, wieviel Gewicht weiter in die Wagschale gelegt werden musste, um die Scheibe vom Quecksilber zu trennen. So fand er, dass folgende Gewichte erforderlich waren: Gold 446 Gran, Silber 429, Zinn 418, Blei 397, Wismuth 372, Zink 204, Kupfer 142, Antimon 126, Eisen 115, Kobalt 8 Gran. Beinahe ganz nach dieser Ordnung verbinden sich diese Metalle verschieden leicht mit dem Quecksilber, und somit scheint der Versuch dieser Ansicht zu entsprechen. — Allein es ist noch nicht erwiesen, dass die Adhäsions- und Affinitäts-Gröfse in einem geraden Verhältniss zu einander stehen. Obgleich die Affinität des Schwefels zum Quecksilber viel gröfser ist, als die jener Metalle, so würde eine Scheibe von Schwefel doch viel schwächer an demselben adhäriren. Wenn sich ferner das Quecksilber leichter mit dem Gold als mit dem Zink verbindet, so folgt daraus noch nicht, dass es zu ersterem eine gröfsere Affinität habe; Leichtigkeit und Innigkeit der Verbindung ist zweierlei. Aufserdem wird durch Morveau's Verfahren nicht einmal die Adhäsionsgröfse gefunden; an den Metallplatten bleibt mehr oder weniger Quecksilber hängen, es wird also bei der Trennung das Quecksilber selbst zerrissen und vorzüglich seine Cohäsion gefunden. Endlich ist sowohl aus diesem Grunde, als weil viele Stoffe sich bei der Berührung sogleich chemisch verbinden, und die Schicht der neuen Verbindung die beiden Stoffe, deren wechselseitige Adhäsion gemessen werden soll, trennt, die genaue Bestimmung der Adhäsion in den meisten und wichtigsten Fällen unmöglich.

C. Man berechnet die Affinitätsgröfse aus der Zeit, in welcher die Verbindung erfolgt. — Wenzel (*Von der Verwandt-*

schaft S. 28) setzte Metallcylinder von gleicher Höhe und gleichem Durchmesser, die, mit Ausnahme einer Grundfläche, mit einem Lack überzogen waren, der Wirkung verschiedener Säuren bei gleicher Temperatur gleich lange aus, und schloss aus der Menge des aufgelösten Metalles auf die Affinitätsgröfse. — Diese Versuche können schon desshalb nichts beweisen, weil bei der Auflösung der Metalle in Säuren verschiedene Affinitäten zugleich ins Spiel kommen, nämlich die Affinität des Metalls zum Sauerstoff, der bald der Säure, bald dem Wasser entzogen werden muss, des Metalloxydes zur Säure und des Metallsalzes zum Wasser, weil ferner Wenzel je nach der Beschaffenheit des Metalls bald concentrirtere, bald verdünntere Säure anwandte, und weil eine gleiche Fläche verschiedener Metalle, je nach ihrem Atomgewicht und ihrer Dichtigkeit eine verschieden grofse Zahl von Atomen dem Auflösungsmittel darbietet. Aber auch Versuche, mit Beseitigung dieser Uebelstände angestellt, würden zu nichts führen, weil der bedeutende Einfluss, den Cohäsion, spec. Gewicht u. s. w. auf die Schnelligkeit der Verbindung ausüben (S. 39), nicht wohl in Rechnung gebracht werden kann.

D. Die Affinitätsgröfse wird aus der Menge bestimmt, in welcher sich die Stoffe vereinigen.

Berthollet stellte die Hypothese auf: je weniger von einem Stoff B nöthig ist, um den Stoff A zu neutralisiren, also seine entgegengesetzten Eigenschaften auszugleichen, desto entgegengesetzter muss der Stoff B dem Stoff A, und desto gröfser muss auch ihre gegenseitige Affinität sein. Wenn z. B. eine bestimmte Menge Säure schon durch 1 Theil der Basis B neutralisirt wird, dagegen 2 Theile der Basis C und 3 der Basis D zur Neutralisation bedarf, so verhalten sich die Affinitäten von A zu B, C und D $= 3 : 1\frac{1}{2} : 1$; kurz die Affinitätsgröfse steht in umgekehrtem Verhältnisse mit der zur Neutralisation erforderlichen Menge. Eben so verhält es sich mit der Affinität einer Salzbasis gegen verschiedene Säuren; diejenige Säure, von welcher die kleinste Menge zur Neutralisation der Basis hinreicht, hätte von allen Säuren die gröfste Affinität zur Basis. Diese Ansicht wiederspricht der aus den Zersetzungen durch doppelte Wahlverwandtschaft gefundenen Affinitätsordnung. Es werden z. B. 40 Theile Schwefelsäure neutralisirt durch 76,6 Baryt, 52,0 Strontian, 47,2 Kali, 31,2 Natron, 28,5 Kalk, 20,7 Bittererde und 17 Ammoniak; und es werden 28,5 Kalk neutralisirt durch 40 Schwefelsäure, 54 Salpetersäure, 36,4 Salzsäure, 127 Hydriodsäure, 32 schweflige Säure und 22 Kohlensäure. Die Stoffe folgen hier in der Ordnung, wie sie sich einander abscheiden, so dass z. B. der Baryt allen folgenden Basen die Schwefelsäure entzieht und die Schwefelsäure allen folgenden Säuren den Kalk. Dass hier in der Regel diejenigen Stoffe, von welchen am wenigsten zur Neutralisation eines dritten nöthig ist, und die also die gröfste Affinität zu demselben haben müssen, durch solche ausgeschieden werden, welche sich nach einem gröfsern Gewicht mit dem dritten Stoff verbinden, also geringere Affinität besitzen, erklärt Berthollet aus der Cohäsion und Elasticität. Nach ihm hat das Ammoniak von allen hier genannten Basen die gröfste Affinität zur Schwefelsäure, denn von ihm ist die kleinste Menge hinreichend, um sie zu neutralisiren. Dass es aber doch durch alle übrige Basen von der Schwefelsäure geschieden wird, rührt von seinem Bestreben her, Gasgestalt anzunehmen. Aus demselben Grunde wird die mit der gröfsten Affinität begabte sehr elastische Kohlensäure durch die Salzsäure vom Kalk geschieden (die Unrichtigkeit dieser Erklärung ergibt sich aus dem S. 126 angeführten Versuche). Dass der Baryt die Schwefelsäure den übrigen Basen entzieht, wiewohl seine Affinität nach Berthollet's Ansicht die geringste sein muss, erklärt er aus der grofsen Cohäsion des schwefelsauren Baryts; und dass das Kali den Kalk und die Bittererde abscheidet, aus der grofsen Cohäsion des Kalkes und der Bittererde u. s. w. Aller-

dings ist es beachtungswerth, dass beim Zusammentreffen einer Säure mit 2 Salzbasen fast immer der minder lösliche Stoff erhalten wird; ist ein Salz der minder lösliche, so entsteht dieses; ist es eine Salzbasis, so scheidet sich diese ab. So entzieht der Baryt dem Strontian die Schwefelsäure und bildet damit ein unlösliches Salz; der Strontian entzieht sie dem Kali, das Kali dem Natron, wie auch schwefelsaurer Strontian weniger löslich ist, als schwefelsaures Kali, und dieses weniger, als schwefelsaures Natron; das Natron entzieht die Schwefelsäure dem Kalk, und der sich hier abscheidende Kalk ist der am wenigsten lösliche Stoff; der Kalk entzieht die Schwefelsäure der Bittererde, und die Bittererde ist noch weniger löslich, als der Kalk. Nur das Ammoniak macht eine Ausnahme; es tritt an den Kalk die Schwefelsäure ab, wodurch aus dem Kalk der etwas leichter lösliche schwefelsaure Kalk entsteht. Beim Zusammentreffen einer Basis mit 2 Säuren zeigt sich oft dasselbe; der schwefelsaure Baryt ist weniger löslich, als der salpetersaure; dieser weniger als der salzsaure u. s. w. Allein andrerseits wird der fast unlösliche schwefligsaure oder kohlensaure Baryt durch Salpetersäure zersetzt.

Bergman zog aus seinen Analysen verschiedener Salze folgende 2 Gesetze, die der Ansicht von Berthollet geradezu entgegengesetzt sind: 1) die Affinität einer Säure ist am gröfsten gegen diejenige Basis, von welcher die Säure am meisten aufnimmt. 2) Eine Basis hat ebenfalls gegen diejenige Säure die gröfste Affinität, von welcher die gröfste Menge zur Neutralisation der Basis erforderlich ist.

Kirwan nahm nach den Ergebnissen seiner Analysen der Salze das erste Gesetz von Bergman an, aber für die Affinität einer Basis gegen verschiedene Säuren stellte er umgekehrt das Gesetz auf, eine Basis habe gegen diejenige Säure die gröfste Affinität, von welcher sie am wenigsten aufnehme.

Alle diese Gesetze konnten nur dadurch einen Schein von Gültigkeit erhalten, dass nur einige wenige Säuren und Salzbasen in dieser Beziehung geprüft wurden, und zwar auf eine ungenaue Weise. So wie man die jetzt genauer ermittelten Mengenverhältnisse annimmt, und *alle* Salzbasen, namentlich auch die schweren Metalloxyde, in die Columne der Schwefelsäure setzt und in die des Kalkes *alle* Säuren, so zeigt es sich deutlich, dass kein Zusammenhang besteht zwischen Zersetzung durch einfache Affinität und zwischen Mengenverhältniss. Auch wissen wir jetzt, dass letzteres vom Atomgewicht der Stoffe abhängt. Würde daher durch das Mengenverhältniss die Affinitätsgröfse bestimmt, so müsste diese mit dem Atomgewicht in einem einfachen, geraden oder umgekehrten Verhältnisse stehen. Nach Berthollet's Gesetz müsste die Affinität des Wasserstoffes zu allen übrigen Materien die gröfste sein, da er das kleinste Atomgewicht hat, und also in der kleinsten Menge hinreicht, andere Stoffe zu sättigen, und die des Iods müsste viel geringer sein, als die der meisten übrigen Stoffe, z. B. als die des Schwefels, da 126 Theile Iod zur Sättigung einer Menge von Metall nöthig sind, welche schon durch 16 Theile Schwefel gesättigt wird, während doch das Iod, wiewohl es flüchtiger ist, als der Schwefel, die Schwefelmetalle zersetzt.

Allgemeine Gesetze, denen die Affinitätsgröfse folgt:

1. *Bei denselben zwei Stoffen.* Nimmt A verschiedene Mengen von B auf, so bindet es die erste Menge von B mit gröfserer Kraft als die zweite, diese mit gröfserer als die dritte u. s. f. Dieses Gesetz gilt ohne Ausnahme.

Der Kohlensäure, CO^2, lässt sich durch in Uebermaafs vorhandenes Wasserstoffgas, Zink, Eisen u. s. w. in der Glühhitze blofs 1 At. Sauerstoff entziehen, das andere bleibt wegen überwiegender Affinität des

Kohlenstoffes mit diesem zu Kohlenoxyd, CO, verbunden. Das braune Bleihyperoxyd, PbO^2, wird in ganz dunkler Glühhitze unter Sauerstoffgasentwicklung zu Mennige, Pb^3O^4; diese schmilzt in stärkerer Glühhitze unter neuem Sauerstoffverlust zu gelbem Bleioxyd, PbO, zusammen; dieses jedoch verliert sein eines Atom Sauerstoff auch in der stärksten Hitze nicht, sondern verdampft als Ganzes.

Scheinbare Ausnahmen: Mehrere brennbare Körper entziehen dem Stickoxydul, NO, bei niedrigerer Temperatur seinen Sauerstoff, als dem Stickoxyd, NO^2. Diese Anomalie ist von den Hindernissen abzuleiten, welche der gasförmige Zustand in verschiedenem Grade der chemischen Einwirkung entgegensetzt. Die Erfahrung, dass Stickoxyd durch schwefligsaure Alkalien und einige andere Stoffe seines zweiten Atoms Sauerstoff beraubt und in Stickoxyd verwandelt wird, welches durch sie keine weitere Zersetzung erleidet, beweist die Richtigkeit des Gesetzes. — Die Salpetersäure, NO^5, tritt an manche Stoffe ihren Sauerstoff nicht so leicht ab, wie die Untersalpetersäure, NO^4. Man kennt jedoch die Salpetersäure eben wegen der höchst geringen Affinität des Stickstoffes zum fünften Atom Sauerstoff nicht für sich, sondern blofs in Verbindung mit Wasser oder Salzbasen. In der wässrigen Salpetersäure widersetzt sich die grofse Affinität des Wassers zur Säure bis zu einem gewissen Puncte der Uebertragung ihres Sauerstoffes an andere Stoffe. So ist auch das überchlorsaure Kali, KO,ClO^7 weniger leicht durch Hitze und brennbare Stoffe zersetzbar, als das chlorsaure Kali, KO, ClO^5, wiewohl es 2 Atome Sauerstoff mehr enthält. Allein die Ueberchlorsäure ist eben wegen dieses gröfseren Gehaltes an Sauerstoff eine stärkere Säure, als die Chlorsäure, und die damit verknüpfte gröfsere Affinität des Kalis zur Ueberchlorsäure erschwert ihre Zersetzung.

2. *Bei verschiedenen Stoffen.* a) Einfache Stoffe zeigen die stärksten Affinitäten gegeneinander, z. B. Sauerstoff, Chlor, Brom, Iod u. s. w. gegen die meisten übrigen. Hierauf folgen die Verbindungen der ersten Ordnung z. B. Säuren und Salzbasen. Viel schwächer sind die Affinitäten der Verbindungen zweiter Ordnung, wie der Salze. Im Verhältniss, als die Affinitäten der Elemente durch Verbindungen derselben befriedigt werden, nimmt ihr Bestreben, noch weitere Verbindungen einzugehen, immer mehr ab, und hört endlich auf.

b) Je entgegengesetzter sich die Stoffe in ihren physikalischen Eigenschaften sind, desto gröfser ist im Ganzen ihre Affinität. — So haben die Metalle, als sich ähnliche Körper, meistens eine geringe Affinität gegeneinander, dagegen eine grofse gegen Sauerstoff, Chlor, Brom, Iod, Schwefel und andere nicht metallische Stoffe; eben so haben die Säuren unter einander und die Salzbasen unter einander geringe Affinität, dagegen die Säuren zu den Salzbasen sehr grofse.

Affinitäts-Columnen.

Es folgen hier einige Affinitäts-Columnen, vorzüglich nach den Zersetzungen durch einfache Affinität und nach Analogieschlüssen entworfen. Bei der Schwierigkeit des Gegenstandes können sie nur als *sehr ungefähre* gelten. Bei den Stoffen, die nur durch ein Komma getrennt sind, ist es noch ganz unentschieden, welchem der Vorrang gebührt; nach jedem Semikolon folgen Stoffe von schwächerer Affinität.

Sauerstoff: K; Na, L?; Ba, Sr, Ca; Mg, Ce, Y, G, Al, Th, Zr, Si; B; C; Ti, Ta, W, V, Cr, Mn; CO, H; Mo; Zn; Fe; Cd; Ni; Co;

Sn; U; TaO^2; MnO; MoO; TiO; P; Pb; Bi; Sb; PO^5; S; Cu; MoO^2; As; N; SnOHCl; SO^2; WO^2; NO; Se; Pt, Jr; $FeOSO^3$; Hg; Te; Os; R; Pd; Ag; KO; BaO; AsO^3; J; NO^4; Cr^2O^3, V^2O^3; Au; Br; Cl; F; JO^5; ClO^5; HO.

Chlor: K und die übrigen Alkalimetalle; die Erdmetalle; Ti; Zn; Fe; Cd; Co; Sn; CO; H; P; Pb; Bi; Sb; S; Cu; Hg; As; Ag; SnCl; Hg^2Cl; Pd; Pt; Au; J; Br; O.

Fluor, Brom und *Iod* verhalten sich dem Chlor ähnlich.

Schwefel: O; K und andere Alkalimetalle; Zn, Fe; Sn; Cu; Cl; H; C; Pb; Bi; Sb; Hg; Ag; Pt; Cu^2S; MoS^2; Au.

Phosphor: O; Cl; Br; J; K; Zn; S; H.

Wasserstoff: O; F; Cl; Br; J; Se; S; P; As; Sb; N.

Stickstoff: C; H; J; Br; Cl.

Metalle: O; F; Cl; Br; J; Se; S; P; H. Allerdings werden viele Metalloxyde und Fluormetalle in der Glühhitze durch Chlor zersetzt, doch kommt hierbei die Affinität der Wärme zum flüchtigern Sauerstoff und Fluor mit in Rechnung. Aber die Affinität der edlen Metalle zum Chlor scheint gröfser zu sein, als zum Sauerstoff. Ueberhaupt kommt verschiedenen Metallen wohl eine verschiedene Affinitätsordnung zu.

Schwefelsäure: BaO; SrO; KO; NaO; LO? CaO; MgO; PbO; NH^3; FeO; ZnO; NiO; CoO; CuO; Al^2O^3; Fe^2O^3. Vergl. SCHNAUBERT (*Unters. der Verwandtsch.* 57); KARSTEN (*Scher.* 5,583); GAY-LUSSAC (*Ann. Chim.* 89, 21).

Salzsäure: 4PbO; KO; NaO; BaO; SrO; CaO; MgO; NH^3; CoO; NiO; HgO; CeO; ZnO; MnO; FeO; UO; AuO^3?; Cu^2O; CuO; SnO; GO; Al^2O^3; U^2O^3; Cr^2O^3; Fe^2O^3; SnO^2; Bi^2O^3; SbO^3. Vergl. SCHNAUBERT; ANFRYE u. DARCET (*A. Gehl.* 3, 325), GAY-LUSSAC a. a. O. und vorzüglich PERSOZ (*Ann. Chim. Phys.* 58, 180, auch *J. pr. Chem.* 6, 32). PERSOZ stellt das Kupferoxydul über das Kupferoxyd, jedoch, ohne auf einen Versuch gestützt zu sein, und wohl mit Unrecht; wegen 4PbO vergl. S. 136.

Salpetersäure: KO; NaO; LO?; BaO; SrO; 6PbO; CaO; MgO; NH^3; AgO; CoO; NiO; CeO; ZnO; MnO; CdO; (6Pb, NO^5); CuO; GO; Al^2O^3; U^2O^3; Cr^2O^3; Hg^2O; HgO; Fe^2O^3; Bi^2O^3. Nach SCHNAUBERT, GAY-LUSSAC, ANFRYE u. DARCET und vorzüglich nach PERSOZ. Auch hier ist die von PERSOZ dem Quecksilberoxydul über das Quecksilberoxyd ertheilte Stelle zu bezweifeln; nach PROUST (*A. Gehl.* 1, 525) steht das Quecksilberoxyd noch über dem Kupferoxyd, und nach SCHNAUBERT das Manganoxydul noch über dem Nikeloxyd.

Bei der *Phosphorsäure* scheinen sich zu folgen: Baryt, Strontian, Kalk, Kali und Natron; und bei der *Kleesäure:* Kalk, Baryt, Strontian, Bittererde, Kali, Natron, Ammoniak.

Bei der Revision dieser Columnen der Säuren verdient die Bildung basischer Salze vorzügliche Berücksichtigung.

Kali: 2 At. MoO^3; $2SO^3$; $2CrO^3$; 2 At. Kleesäure; 2 At. Weinsäure; SO^3; SeO^3; NO^5; JO^7; ClO^7; HF; HCl; PO^5; AsO^5; JO^5; BrO^5; ClO^5; HBr; CrO^3; PO^3; HJ; SeO^2; NO^3; SO^2; MnO^7; MnO^5; BO^3; CO^2; AsO^3; HSe; HS; HCy. Diese Columne ist noch sehr unsicher und bedarf vielfacher Rectificationen und Ergänzungen.

Andere Basen zeigen eine mehr oder weniger ähnliche Affinitätsordnung.

VI. *Ursache und Wesen der Affinitätserscheinungen.*

1. Atomistische Hypothese.

Nach der *atomistischen* oder *Corpusculartheorie* ist die Materie etwas Ursprüngliches und besteht aus gewissen sehr kleinen Theilen, den *Atomen, Moleculen, Partikeln* oder *Massentheilen,* die nicht dicht zusammengefügt sind, sondern *Zwischenräume, Poren* zwischen sich lassen, daher Körper, die sich dem Auge völlig zusammenhängend darstellen, wie ein Stück Glas oder Metall, nicht als von der Materie gleichförmig erfüllt, sondern als ein Aggregat von Atomen und leeren Räumen zu betrachten sind. Bei der chemischen Verbindung lagern sich die heterogenen Atome dicht an einander, ohne sich zu durchdringen, es tritt eine *Nebeneinanderlagerung, Juxtaposition* ein, und das Aggregat der so gebildeten zusammengesetzten Atome, zwischen denen sich wiederum Poren befinden, stellt sich als die neue Verbindung dar. Je nach der Kraft, die zu Hülfe genommen wird, um die Aneinanderlagerung der heterogenen Atome zu erklären, ist die ältere und die neuere Atomenlehre zu unterscheiden.

A. *Aeltere atomistische Lehre.*

Den Atomen wird keine Anziehungskraft beigelegt, sondern eine von Ewigkeit her bestehende Bewegung, vermöge deren sie, wegen ihrer Kleinheit unsichtbar, durch den Weltraum fallen, jedoch nicht in ganz paralleler Richtung, so dass sie sich zum Theil begegnen, und zu gröfseren Massen, wie Erde und anderen Himmelskörpern, zusammenhäufen. Diejenigen Atome, welche fortfahren, sich einzeln zu bewegen und so auf die Körper der Erde treffen, fallen theils ohne Wirkung durch ihre Poren hindurch, theils treffen sie auf die Atome der Körper, und treiben sie sowohl gegen die Erde als gegen einander, wodurch sie die Erscheinungen der Schwerkraft, Cohäsion, Adhäsion und Affinität bewirken. Leucipp, Democrit, Epicur, Lucrez, Lesage.

B. *Neuere atomistische Lehre.*

Nach dieser jetzt fast allgemein vorgezogenen Hypothese wohnen den Atomen selbst Kräfte inne, welche ihre wechselseitige Anziehung, wie sie sich als mechanische und chemische Anziehungskraft äufsert, hervorbringen.

a. Beschaffenheit der Atome.

Die Atome sind nicht unendlich kleine Theile im mathematischen Sinne, sondern Körper von bestimmter Gröfse, die sich weder durch mechanische noch andere Kräfte in noch kleinere Theile trennen lassen. Sie besitzen ein bestimmtes Gewicht, eine bestimmte Gröfse und bestimmte Form, und diese sind bei den Atomen desselben Stoffes dieselben, können aber bei Atomen verschiedener Stoffe verschieden sein. Doch haben die Atome sämmtlicher Stoffe wahrscheinlich dieselbe Dichtigkeit, so

dass das Gewicht von 2 heterogenen Atomen in geradem Verhältniss zu ihrem Volum steht, und dass, wenn sich die Atome an einander lagern könnten, ohne Zwischenräume zu lassen, alle Stoffe dasselbe spec. Gewicht zeigen würden, nämlich das der Atome. Es bleiben jedoch zwischen ihnen beträchtliche, bei den verschiedenen Stoffen variirende, Zwischenräume, welche mit der Wärme, dem Princip der Elasticität erfüllt sind, wodurch die Atome, welche sich vermöge ihrer Anziehung dicht vereinigen würden, in einer gewissen Entfernung auseinander gehalten werden. Bei der Zusammendrückung und Ausdehnung eines Körpers erleiden die Atome keine Verdichtung oder Ausdehnung; nur die Poren werden verengt, oder erweitert. Dass die Atome äufserst klein sein und viel weniger als $\frac{1}{6000000}$ Linie im Durchmesser haben müssen, ergibt sich aus Ehrenberg's (*Pogg.* 24, 35) mikroskopischen Untersuchungen.

Ueber die *Form der Atome* herrschen 2 Ansichten:

Nach der einen haben die Atome die Form der Bruchstücke, welche man erhält, wenn man einen krystallisirten Körper nach seinen Blätterdurchgängen spaltet. Antimon, welches parallel mit den Flächen eines spitzen Rhomboeders spaltbar ist, zerfällt bei der Theilung in immer kleinere ähnliche Rhomboeder, und denkt man sich die Spaltung fortgesetzt, so weit sie irgend möglich ist, so würden die kleinsten so erhaltenen Rhomboeder die Atome des Antimons selbst sein. Die Atome eines nach den Würfelflächen spaltbaren Stoffs würden die Gestalt des Würfels besitzen; ein nach den Flächen einer 6seitigen Säule spaltbarer Stoff zerfiele hiernach in 3seitige Säulen. Bei der Spaltung nach den Flächen eines regelmäfsigen Oktaeders erhielte man zu gleicher Zeit regelmäfsige Oktaeder und Tetraeder und eine dieser Formen müsste den Atomen eines solchen Stoffes, z. B. des Diamants, zukommen. Nach dieser Ansicht hätten die Atome die Gestalt entweder eines Parallelepipedons (Rhomboeder, Würfel, quadratische, rectanguläre oder rhombische Säule), oder einer 3seitigen Säule oder eines bald regelmäfsigen, bald unregelmäfsigen Tetraeders oder Oktaeders. Diese Ansicht erklärt allerdings am leichtesten die Krystallform und den Blätterdurchgang einfacher Stoffe; aber sie erklärt nicht den Amorphismus; sie lässt sich nicht wohl mit dem Dimorphismus zusammen reimen; und je leichter ihr die Erklärung der Krystallform einfacher Stoffe ist, desto schwieriger wird ihr die der Verbindungen; denn aus der Zusammenlagerung von 2 oder mehr verschieden gestalteten Atomen entsteht ein zusammengesetztes Atom von sehr complicirter Form.

Wahrscheinlicher ist daher die zweite Ansicht, die vorzüglich von Ampère (*Ann. Chim.* 90, 43) entwickelt worden ist. Nach dieser besitzen alle Atome Kugelgestalt; erst, indem sie sich nach einer verschiedenen Zahl und unter verschiedenen Winkeln an einander legen, entstehen Aggregate, die eine der Gestalten besitzen, wie man sie durch Spaltung erhält, und die man als *Krystallmolecule* bezeichnen kann. So können 4 Kugeln unten, und 4 senkrecht darüber einen Würfel bilden; eben so 3 Schichten von je 9 ins Quadrat gelegten Kugeln über einander. Bei 2 oder 4 solcher Schichten entstände eine kurze oder lange quadratische Säule; liegen 2 oder mehr rechteckige Schichten von je 6, 8, 12 oder mehr Kugeln übereinander, so entstände eine rectanguläre Säule, 9 oder 16 Kugeln in einer Fläche zu einem Rhombus vereinigt, und 3 oder 4 solche Schichten über einander könnten ein Rhomboeder bilden; 3 Kugeln unten und 1 darüber, oder unten 6 Kugeln, hierauf 3 und zu oberst 1, ein Tetraeder; 3 Kugeln unten und 3 darüber eine 3seitige Säule u. s. w. Diese, beim Krystallisiren eines Stoffes zuerst sich bildenden Krystallmolecule fügen sich dann, indem sie sich vorzugsweise mit ihren Flächen anziehen, zu gröfsern Krystallmassen zusammen, welche nach den Richtungen, nach welchen die Zusammenfügung geschah, am leichtesten trennbar sind, und so die Blätterdurchgänge zeigen. Bei dieser Ansicht bleibt es allerdings vor der Hand unerklärt, warum sich die Kugeln je nach der Natur der Stoffe in einer verschiedenen Zahl und

unter verschiedenen, bei demselben Stoffe constant bleibenden Winkeln zu bald diesem, bald jenem Krystallmolecul vereinigen. Dafür gewährt sie den meisten Aufschluss über Amorphie und Dimorphie. Wenn die Atome wegen zähen Flusses oder zu raschen Uebergangs aus dem flüssigen in den festen Zustand sich nicht erst zu solchen Krystallmoleculen vereinigen können, so bleibt jedes Atom von jedem andern in gleicher Entfernung, daher weder Blätterdurchgang, noch Krystallform, d. i. amorpher Zustand; der Dimorphismus tritt ein, wenn sich die Atome je nach der Temperatur oder andern Umständen in verschiedener Zahl und unter verschiedenen Winkeln zu verschieden geformten Krystallmoleculen vereinigen, die dann bei ihrer Aneinanderlagerung Krystalle von verschiedener Form und verschiedenem Blätterdurchgang liefern müssen. Die zusammengesetzten Atome der Verbindungen sind ein Aggregat von 2 oder mehr Kugeln, und können sich auf dieselbe Art, wie die einfachen Atome zu Krystallmoleculen vereinigen.

Bei den wägbaren Flüssigkeiten wird nach der atomistischen Hypothese angenommen, dass jedes einzelne Atom (welche Form man ihm auch beilegen möge) mit einer Sphäre oder Hülle von Wärme umgeben ist, welche bei den tropfbaren Flüssigkeiten einen kleinen Raum einnimmt, bei den elastischen dagegen einen so grofsen, dass das Volum des Atoms in Vergleich mit dem der Wärmehülle kaum in Betracht kommt. Aus dieser gröfsern und gleichförmigen Entfernung der Atome von einander durch die Wärmehüllen sucht man die Beweglichkeit der Flüssigkeiten zu erklären. Bei den elastischen Flüssigkeiten hat, je nach ihrer Natur, die Wärmehülle ein verschiedenes Volum; setzt man das Volum der Wärmehülle, die 1 Atom Schwefel umgibt, = 1, so beträgt das Volum in den übrigen Gasen 3, 6, 9, 12, 18 oder 24 (S. 54 u. 68)

Für die Richtigkeit der atomistischen Theorie führt WOLLASTON (*Ann. Phil.* 20, 251; *Gilb.* 72, 37) noch folgenden Beweisgrund an: Wäre die Materie unendlich theilbar, so müsste sich auch die atmosphärische Luft vermöge ihrer Elasticität ins Unendliche ausdehnen. Die Atmosphäre der Erde könnte dann nicht begränzt sein, sondern sie müsste sich bis zu den übrigen Himmelskörpern ausbreiten und um diese wieder Atmosphären bilden, deren Dichtigkeit der Masse und Anziehungskraft dieser Körper angemessen wäre. Dass man am Monde keine Atmosphäre wahrnimmt, liefse sich wohl daraus erklären, dass dieselbe wegen der geringen Masse des Mondes sehr dünn und desshalb unbemerkbar sei. Allein auch von der Sonne und dem Jupiter, deren Massen viel beträchtlicher sind, als die der Erde, lässt es sich astronomisch beweisen, dass sie keine Atmosphäre haben. Hieraus geht hervor, dass die Luft nicht ins Unendliche theilbar ist, sondern dass ihre in den obersten Regionen der Atmosphäre befindlichen Atome sich bis über einen gewissen Punct hinaus nicht weiter von einander entfernen, sofern am Ende ihre Anziehung zur Erde und gegeneinander ihrem Ausdehnungsbestreben das Gleichgewicht hält. — Hiergegen liefse sich vielleicht einwenden, dass auch bei der Annahme einer unendlichen Theilbarkeit der Luft mit ihrer Ausdehnung ihre Elasticität zuletzt in einem solchen Grade abnimmt, dass die Anziehung der Erde der weiteren Ausdehnung, womit immer gröfsere Entfernung von der Erde gegeben ist, Schranken setzt. Wenn man vollends mit POISSON und DUMAS annimmt, dass die äufsersten Theile der Luft wegen grofser Kälte flüssig oder fest sind, und als Schneeflocken von Stickstoff und Sauerstoff die Atmosphäre umgeben, so kann der Beweis noch weniger genügen.

b. Chemische Verbindung.

Eine chemische Verbindung entsteht, indem sich ein oder mehrere Atome des einen Stoffes an ein oder mehrere Atome eines andern oder

mehrerer andern möglichst symmetrisch an einander lagern und so ein zusammengesetztes Atom bilden. Ueber die Art, wie sich die Atome an einander lagern s. GAUDIN (*Bibl. univ.* 52, 131). Die Atome haben mehr Neigung, sich nach einfachen, als nach complicirten Zahlen zu vereinigen, und die innigern Verbindungen des unorganischen Reichs zeigen meistens einfache Zahlenverhältnisse, während bei den unter Mitwirkung der Lebenskraft gebildeten organischen Verbindungen sehr verwickelte vorkommen. Die zusammengesetzten Atome vereinigen sich wieder auf ähnliche Weise mit zusammengesetzten anderer Natur, um Verbindungen der zweiten Ordnung zu bilden; und die so entstandenen zusammengesetzten Atome zweiter Ordnung bilden durch Vereinigung mit anderen derselben Ordnung zusammengesetzte Atome und Verbindungen der dritten Ordnung u. s. f. Wie man sich die loseren, nach veränderlichen Verhältnissen möglichen Verbindungen vorzustellen habe, z. B. die Auflösung von Säuren, Alkalien oder Salzen in beliebigen Mengen von Wasser, ob hierbei diese Stoffe zuerst mit einer kleinen Menge von Wasser zusammengesetzte Atome von einer proportionirten Mischung bilden, welche dann von den übrigen Atomen des Wassers umgeben werden, oder wie sonst, bleibe vor der Hand unentschieden.

Hiernach ist eine chemische Verbindung eine gleichsam ins Feinste gehende Mengung; bei der eigentlichen Mengung sind aber ganze Massen von Atomen des einen Körpers an die eines andern gelagert und diese heterogenen Massen vermögen die Sinne zu unterscheiden. Bei der chemischen Verbindung sind die einzelnen heterogenen Atome an einander gelagert, und da die Atome für sich, auch die zusammengesetzten, zu klein sind, als dass sie einzeln gesehen werden könnten, so erkennt das Auge nur die Massen, die aus ihrer durch die Cohäsion bewirkten Zusammenhäufung entstehen, und daher stellt sich die chemische Verbindung homogen dar. Diese Massen lassen sich durch mechanische Kraft zwar in immer kleinere trennen, aber ihre zusammengesetzten Atome werden dadurch nicht in die einfachen Atome zerlegt; blofs die Cohäsion wird überwunden, welche die zusammengesetzten Atome zusammenhält, nicht die Affinität, welche die einfachen Atome zu zusammengesetzten vereinigt.

Ueber die den Atomen innewohnende Kraft, durch welche sie veranlasst werden, sich zu vereinigen, sind 3 Hypothesen aufgestellt. Nach Einigen ist es dieselbe allgemeine Anziehungskraft, welche sich unter andern Umständen als Schwerkraft, Cohäsion und Adhäsion äufsert; nach Anderen eine eigenthümliche Anziehungskraft; nach Anderen die Elektricität.

Erste Hypothese. Die chemischen Verbindungen werden durch die allgemeine Anziehungskraft bewirkt.

Während NEWTON zuerst die chemischen Verbindungen von einer Anziehung ableitete, vermuthete er jedoch, dass diese von der allgemeinen Anziehungskraft verschieden sei und etwa im Cubus der Entfernung abnehme. BUFFON war der erste, welcher beide Kräfte als identisch betrachtete. Da die Stärke der allgemeinen Anziehungskraft blofs von der Gröfse der Massen, nicht von ihrer Qualität abhängt, während letztere bei den chemischen Verbindungen von gröfster Bedeutung ist, so suchte er diese Verschiedenheit durch die Annahme zu erklären, dass sich die Schwerpuncte der Atome heterogener Materien je nach ihrer verschiedenen Gestalt verschieden weit nähern können, und hiernach, da die Schwerkraft im Quadrate der Entfernung abnimmt, die Anziehung zwischen den Stoffen je nach der Gestalt ihrer Atome verschieden grofs sein müsse. — Auch BERGMAN suchte diese Verschiedenheiten in der Wirkung der Schwerkraft und Affinität aus der verschiedenen Form der Atome und zugleich aus ihrer wechselseitigen Stellung zu erklären. — GUYTON MORVEAU erkannte an, dass die Erklärung der so sehr verschiedenen Stärke der Affinität je nach der Natur der Stoffe aus der ver-

schiedenen Gestalt der Atome mathematisch unausführbar sei; dennoch blieb er geneigt, da nach seiner Ansicht (S. 137) die Adhäsionsgröfse und Affinitätsgröfse denselben Gesetzen folgt, die Affinität als eine Aeufserung der Schwerkraft der Atome zu betrachten, und zu hoffen, dass die Eigenthümlichkeiten der Affinität durch Entdeckung neuer Thatsachen ihre Aufklärung finden würden.

Berthollet's Lehre. Wahrscheinlich ist die allgemeine Anziehung die Ursache der chemischen Verbindungen. Sie äufsert sich bei ihnen verschieden, weil sie hier nicht auf Massen, sondern auf Molecule wirkt, die sich in grofser Nähe befinden, und eine verschiedene Form, Cohäsion und Elasticität besitzen. Alle Stoffe haben gegen alle übrige Affinität; sie äufsern sie aber nicht immer, weil oft andere Kräfte, wie Schwerkraft, Cohäsion und Elasticität vorherrschen, S. 35.

Zwei Stoffe sind vermöge ihrer Affinität an und für sich nach allen Verhältnissen mit einander verbindbar; die Ausnahmen hiervon sind von der Cohäsion und Elasticität theils der einzelnen Stoffe, theils der Verbindung abzuleiten. So löst das Wasser nur eine bestimmte Menge Salz auf, weil am Ende die Cohäsion desselben der Affinität das Gleichgewicht hält; eben so bewirkt die Elasticität eines Gases, dass es nur in einer bestimmten Menge vom Wasser verschluckt werden kann, und die Elasticität des Sauerstoffgases ist der Grund, warum die Metalle nur eine bestimmte Menge Sauerstoff aufnehmen. Wenn ferner eine Verbindung bei einem gewissen Verhältnisse eine besonders grofse Cohäsion besitzt, z. B. die von 76,6 Baryt und 40 Schwefelsäure, so scheidet sie sich aus der wässrigen Lösung aus, entfernt sich dadurch aus der chemischen Wirkungssphäre, und nimmt daher von dem Ueberschusse der Schwefelsäure oder des Barytes, der sich etwa in der Flüssigkeit befindet, nichts mehr auf. Wasserstoff und Sauerstoff vereinigen sich desshalb blofs in dem Verhältnisse, nach welchem die cohärenteste Verbindung des Wassers entsteht (das noch cohärentere Wasserstoffhyperoxyd war damals noch nicht bekannt). Dieser Zustand gröfster Cohäsion tritt bei den meisten Verbindungen der Säuren mit Salzbasen bei dem Verhältnisse ein, bei welchem sie sich am vollständigsten neutralisiren; bei den Verbindungen der cohärentern Kleesäure und Weinsäure mit Ammoniak, Kali und Natron jedoch erst in der sauren Verbindung.

Je weniger ein Stoff von einem andern braucht, um durch ihn neutralisirt zu werden, desto gröfser ist die wechselseitige Affinität (138). Da z. B. nach den neuern genauern Bestimmungen 47,2 Kali 40 Schwefelsäure zur Neutralisation brauchen und 54 Salpetersäure, so verhalten sich umgekehrt die Affinitäten der Schwefelsäure und Salpetersäure zum Kali = 54 : 40. Aber bei den chemischen Wirkungen der Stoffe kommt nicht blofs die Gröfse ihrer Affinität in Betracht, sondern zugleich ihre Menge. Nimmt man nach Obigem an, die Affinität eines Moleculs Kali zu 1 Molecul Schwefelsäure betrage 54 und zu 1 Molecul Salpetersäure 40, und setzt den Fall, dass auf 1 Molecul Kali 1 Molecul Schwefelsäure und 3 Molecul Salpetersäure zugleich einwirken, so ist die Kraft, mit welcher sich die Schwefelsäure das Kali anzueignen sucht = 1 . 54, und die der Salpetersäure = 3 . 40 = 120. Dieses Product der Affinitätsgröfse in die Menge des einwirkenden Stoffs nennt Berthollet die *chemische Masse.* Es nimmt daher die chemische Kraft eines Stoffes mit seiner Menge in geradem Verhältnisse zu, und ein mit geringerer Affinität begabter Stoff kann, wenn seine Menge gröfser ist, andere mit gröfserer Affinität begabte Stoffe, die in kleinerer Menge vorhanden sind, in der anziehenden Gewalt auf einen dritten Stoff übertreffen.

Kommt ein Stoff A mit den Stoffen B und C, die sich beide mit A zu verbinden bestreben, in Berührung, so verbindet er sich nicht ausschliefslich mit demjenigen, welcher die gröfste Affinität besitzt, auch wenn dessen Menge zur Sättigung von A hinreicht, auch nicht ausschliefslich mit demjenigen, der mit der gröfsten chemischen Masse einwirkt,

sondern er vertheilt sich unter beide im Verhältniss ihrer chemischen Masse. Wenn nach obigem Beispiel auf 1 Molecul Kali 1 Molecul Schwefelsäure und 3 Salpetersäure zugleich einwirken, so vereinigen sich, weil die chemische Masse der Schwefelsäure = 1 . 54 und die der Salpetersäure = 3 . 40 = 120 ist, $\frac{54}{174}$ des vorhandenen Kalis mit der Schwefelsäure und $\frac{120}{174}$ mit der Salpetersäure.

Von diesem Gesetze, dass sich ein Stoff zwischen 2 andern, die sich seiner zu bemächtigen streben, im Verhältniss ihrer chemischen Masse theilt, tritt nur dann eine Ausnahme ein, wenn bei solchen Conflicten durch Cohäsion oder Elasticität eine Aenderung des Aggregationszustandes eines der einwirkenden Stoffe oder einer der Verbindungen bewirkt wird, und diese dadurch aus der chemischen Wirkungssphäre treten. In solchen Fällen kann sich A ausschliefslich mit B oder mit C vereinigen. Hieraus ergeben sich folgende 4 Fälle:

1) Die Cohäsion von B bewirkt dessen völlige Ausscheidung; z. B. Bringt man zu in Wasser gelöster schwefelsaurer Alaunerde Ammoniak, so theilt sich zuerst die Schwefelsäure zwischen beiden Basen im Verhältniss ihrer chemischen Masse, indem aber hierdurch die Alaunerde Schwefelsäure verliert, und die übrige nicht hinreicht alle Alaunerde gelöst zu erhalten, so fällt ein Theil derselben nieder, und tritt damit aus der Sphäre der gemeinschaftlichen Wirkung; da hierdurch die Menge der in der Lösung enthaltenen Alaunerde und damit ihre chemische Masse verringert ist, so kann ihr das Ammoniak wieder einen Theil der Schwefelsäure entziehen, dadurch wieder Alaunerde abscheiden, die chemische Masse der gelöst bleibenden verringern, wieder Schwefelsäure entziehen u. s. f., bis es sich endlich aller Säure bemächtigt und alle Alaunerde abgeschieden hat. Diese successiven Zersetzungen folgen sich so rasch, dass die totale Zersetzung in einem einzigen Augenblick hervorgebracht zu sein scheint.

2) Die Elasticität von B bewirkt dessen völlige Ausscheidung; z. B. Fügt man zu in Wasser gelöstem kohlensauren Kali Salzsäure, so theilt sich das Kali anfänglich zwischen beide Säuren; die hierbei gebildete Verbindung von einem Theil des Kalis mit sämmtlicher Kohlensäure lässt jedoch einen Theil der nun weniger innig gebundenen Kohlensäure als Gas entweichen, und sich somit aus der Wirkungssphäre entfernen; damit nimmt die chemische Masse der Kohlensäure in der Lösung ab, die Salzsäure entzieht ihr eine neue Menge Kali, veranlasst die Entwicklung einer neuen Menge Kohlensäure, und so wiederholt sich dieses wie im vorigen Falle, bis alles Kali an die Salzsäure getreten und alle Kohlensäure entwickelt ist.

3) Die Cohäsion von AC bewirkt die völlige Abscheidung von B; z. B. Bringt man in Wasser gelösten Baryt mit einem Gemisch aus Schwefelsäure und Salpetersäure in einem solchen Verhältnisse zusammen, dass auf je 1 Molecul Baryt 1 Molecul Schwefelsäure und 3 Molecule Salpetersäure kommen, so vertheilt sich anfangs der Baryt zwischen beiden Säuren nach denselben Verhältnissen, wie das Kali (s. oben); Während jedoch das Kali mit beiden Säuren lösliche Salze bildet, die gemischt bleiben, so ist die Verbindung des Barytes mit einer gewissen Menge Schwefelsäure unlöslich, fällt nieder und tritt aus der Wirkungssphäre. In der Auflösung bleibt nun aufser der Verbindung von Baryt mit Salpetersäure der Theil der Schwefelsäure, welcher mehr betrug, als der niederfallende schwefelsaure Baryt aufzunehmen vermochte. Diese freie Schwefelsäure entzieht der Salpetersäure im Verhältniss der chemischen Masse eine neue Menge Baryt, welche aber sogleich mit einer angemessenen Menge von Schwefelsäure niederfällt; hiermit wird wieder Schwefelsäure frei, welche wieder der Salpetersäure Baryt entzieht, und so geht diese wiederholte Entziehung und Fällung so lange fort, bis aller Baryt als schwefelsaurer niedergefallen und die Salpetersäure in freier Gestalt übrig ist. — Dieser Erklärung gemäfs nimmt BERTHOLLET an, dass beim Zusammenbringen von 2 Salzen, deren Säuren sowohl,

als Basen verschieden sind, jedesmal 4 Salze entstehen; so liefert eine Lösung von salpetersaurem Kali mit einer Lösung von schwefelsaurem Natron ein Gemisch, welches noch einen Theil dieser Salze im unzersetzten Zustande enthält und daneben salpetersaures Natron und schwefelsaures Kali. In der Regel erhält man also 4 Salze; wenn aber eines der 2 neuen Salze unlöslich ist, und sich aus der Wirkungssphäre entfernt, so bildet sich aus den noch unzersetzt gebliebenen Salzen der Lösung vermöge der gleichen Vertheilung der Stoffe eine neue Menge des unlöslichen Salzes; weil dieses aber jedesmal wieder niederfällt, so geht die Zersetzung fort, bis die 2 alten Salze vollständig zersetzt sind; z. B. salpetersaurer Baryt und schwefelsaures Natron.

4) Die Elasticität von AC bewirkt die völlige Ausscheidung von B; z. B. Beim Glühen von Eisenoxyd mit Kohle sollte sich der Sauerstoff zwischen dem Eisen und dem Kohlenstoff im Verhältniss ihrer chemischen Masse theilen. Weil aber der an den Kohlenstoff tretende Sauerstoff Kohlenoxyd bildet, welches als Gas entweicht, und somit aus der Wirkungssphäre kommt, so entzieht die zurückbleibende Kohle dem Eisen immer wieder neue Mengen von Sauerstoff, bis es völlig zu Metall reducirt ist.

Beurtheilung der BERTHOLLET'*schen Lehre.* — 1) Durch dieselbe ist die Identität der allgemeinen Anziehungskraft und Affinität nicht erwiesen. BERTHOLLET nimmt selbst an, dass die verschiedenen Stoffe sehr verschieden grofse Affinität gegen einander haben, ohne nachzuweisen, in wiefern bei der Schwerkraft der Molecule gegen einander ihre Qualität einen besondern Einfluss üben und dadurch die Gesetze der allgemeinen Anziehung modificiren kann.

2) Noch unbekannt mit unserer heutigen Stöchiometrie, nahm BERTHOLLET an, 2 Stoffe könnten sich nach allen Verhältnissen vereinigen, und suchte die Erfahrung, dass die Verbindung meistens nur nach wenigen bestimmten Verhältnissen erfolgt, daraus zu erklären, dass gerade bei diesen Verhältnissen die Cohäsion oder die Dichtigkeit oder die Elasticität der Verbindung am bedeutendsten sei. Aber warum verbindet sich Chlorgas mit Wasserstoffgas blofs nach Einem Verhältnisse, bei welchem sie ohne alle Verdichtung oder Ausdehnung das salzsaure Gas erzeugen?

3) Allerdings hat die Menge eines Stoffes Einfluss auf die Affinitätsäufserungen (S. 121), aber, wenn hierbei nicht Adhäsion mitwirkt, blofs eine solche Menge, die noch der Verbindung fähig ist. Da sich z. B. 1 At. Sauerstoff höchstens mit 1 At. Kohlenstoff verbindet, so werden 100 At. Kohlenstoff auf die Verbindung eines Stoffes mit 1 Atom Sauerstoff nicht anders wirken, als 1 Atom; wenn dieses den Sauerstoff nicht zu entziehen vermag, so thun es auch nicht 100 Atome.

4) BERTHOLLET's Lehre, dass sich ein Stoff A zwischen den Stoffen B und C im Verhältniss ihrer chemischen Masse theilt, hat nur in solchen Fällen einen Schein von Wahrheit, wenn die auf einander wirkenden Stoffe in einer Flüssigkeit, wie Wasser, enthalten und sowohl sie, als ihre möglichen Verbindungen darin löslich sind, weil sich dann meistens nicht direct nachweisen lässt, welche Verbindungen darin enthalten sind, ob, nach der gewöhnlichen Ansicht, AC und freies B, oder ob, wie BERTHOLLET will, AB und AC. Aber in einigen Fällen lässt sich auch hier die Unrichtigkeit der BERTHOLLET'schen Lehre beweisen: Boraxsäure färbt Lackmus weinroth, Schwefelsäure hellroth. Fügt man zu einer warmen Lösung des boraxsauren Natrons in Wasser, welche durch etwas Lackmustinctur gebläut ist, nach und nach Schwefelsäure, so bleibt sie anfangs blau, weil sich eine Verbindung von Natron mit überschüssiger Boraxsäure erzeugt; bei mehr Schwefelsäure wird Boraxsäure frei und färbt die Flüssigkeit weinroth; erst wenn alles Natron mit der Schwefelsäure verbunden ist, tritt bei weiterm Zusatz derselben die hellrothe Färbung ein; bliebe gleich anfangs Schwefelsäure frei, oder mit schwe-

felsaurem Natron zu einem sauren Salz verbunden, so müsste sich die hellrothe Färbung sogleich einstellen. GAY-LUSSAC (*Ann. Chim. Phys.* 49, 323; auch *Pogg.* 25, 619). Aus demselben Grunde färbt eine Lösung von schwefelsaurem Natron oder Kali bei Zusatz von Boraxsäure Lackmus nur weinroth; aber hierauf färbt Schwefelsäure, $\frac{1}{3000}$ des Gemisches betragend, dasselbe hellroth. DUBAIL (*J. Pharm.* 18, 425). Also entzieht die Boraxsäure der Schwefelsäure kein Natron, und setzt keine Schwefelsäure in Freiheit. Eben so verhalten sich Hydrothion und Kohlensäure gegen das schwefelsaure Natron. DUMAS. — Lackmustinctur wird durch wässriges Chlor augenblicklich entfärbt, durch wässriges Iod erst nach mehreren Tagen; wässriges Chlornatrium müsste mit Iod nach BERTHOLLET ein Gemisch geben, welches Chlornatrium mit überschüssigem Chlor und Iodnatrium mit überschüssigem Iod enthielte. Aber das pomeranzengelbe Gemisch färbt Lackmustinctur grün (aus gelb der Lösung und blau der Tinctur erzeugt); sehr wenig wässriges Chlor verwandelt diese grüne Färbung sogleich in die pomeranzengelbe der Iodlösung; also hat das Iod kein Chlor frei gemacht. DUBAIL, GM. — Phosphorsaures Eisenoxyd ist in Salzsäure, nicht in Essigsäure löslich. Aus seiner salzsauren Auflösung wird es durch essigsaures Kali vollständig gefällt. Hätte sich hier das Kali zwischen Salzsäure und Essigsäure vertheilt, so wäre ein Theil der Salzsäure frei geblieben, und hätte einen Theil des phosphorsauren Eisenoxydes gelöst behalten. GAY-LUSSAC (*a. a. O; ferner Ann. Chim. Phys.* 70, 416). Vergl. auch PERSOZ (*Chim. molecul.* 346). — Die Versuche von SOUBEIRAN u. O. HENRY (*J. Pharm.* 11, 430, auch *Mag. Pharm.* 15, 44, auch *N. Tr.* 12, 1, 266) zu Gunsten BERTHOLLET's möchten nicht viel beweisen.

Andere Einwendungen gegen BERTHOLLET's Lehre von der Vertheilung ergeben sich aus folgenden Erfahrungen: Kleesaures Bleioxyd mit Wasser und soviel Schwefelsäure digerirt, als gerade zur Sättigung des Bleioxydes hinreicht, wird vollständig in schwefelsaures Bleioxyd und in freie Kleesäure zersetzt. PFAFF (*Ann. Chim.* 77, 266); BERTHOLLET's Einwendungen hiergegen (*Ann. Chim.* 77, 288) sind nicht befriedigend. Ueberiodsaures Bleioxyd mit Wasser und etwas weniger Schwefelsäure digerirt, als das Bleioxyd aufzunehmen vermag, liefert eine Lösung von Ueberiodsäure, frei von Schwefelsäure und von überiodsaurem Bleioxyd. BENCKISER (*Ann. Pharm.* 17, 257). — Bei Gegenwart von Wasser wird das Chlorsilber durch Eisen mit Leichtigkeit in metallisches Silber und in Chloreisen, welches sich auflöst, zersetzt. Nach BERTHOLLET müsste der umgekehrte Erfolg eintreten, weil das Eisen cohärenter als das Silber, und weil das Chlorsilber im Wasser unlöslich, das Chloreisen löslich ist. Diese letztern Erfahrungen zeigen zugleich, dass sich dergleichen im Wasser unauflösliche Stoffe, wie kleesaures Bleioxyd, Chlorsilber u. s. w. keineswegs aufserhalb der chemischen Wirkungssphäre befinden. — So hat auch GAY-LUSSAC (*Ann. Chim.* 89, 21) gezeigt, dass ein in Wasser unlösliches Metalloxyd ein anderes aus seiner Auflösung in Säuren vollständig niederschlagen kann, z. B. Zinkoxyd das Silberoxyd, wenn es nur in solcher Menge angewandt wird, dass es eben zur Sättigung der Säure hinreicht. — 3 At. Eisen, mit 1 At. Dreifach-Schwefelantimon geschmolzen, entzieht dem Antimon den Schwefel vollständig, wiewohl sich nichts Festes oder Gasförmiges ausscheidet, sondern das geschmolzene Schwefeleisen sich über das geschmolzene Antimon schichtet.

Auch ist S. 126 gezeigt worden, dass die Salzsäure den kohlensauren Kalk selbst unter einem Drucke zersetzt, bei welchem die Kohlensäure tropfbar flüssig wird, mit dem Kalke eine ganz neutrale Lösung bildend. Da der salzsaure Kalk löslich ist, der kohlensaure unlöslich, so sollte nach BERTHOLLET, so bald man das Entweichen der Kohlensäure hindert, das Umgekehrte eintreten. Eben so zersetzt die Salzsäure den schwefligsauren Kalk, wiewohl auch dieser fast unlöslich ist, und wiewohl die schweflige Säure, sofern sie zur Liquefaction eines geringern Drucks bedarf, eine geringere Elasticität besitzt, als die Salzsäure.

Es bleibt BERTHOLLET das grofse Verdienst, die Affinitätslehre scharfsinnig geprüft und von einer neuen Seite betrachtet, und auf den Einfluss der Cohäsion und Elasticität auf die Affinitätsäufserungen die Aufmerksamkeit gelenkt zu haben. Aber er legte ein zu geringes Gewicht auf die Affinitätsgröfse, und ein viel zu grofses auf die Menge, in welcher die Stoffe einwirken, und auf den Einfluss der Cohäsion und Elasticität. Er nahm mit Unrecht an, ein sich in fester Gestalt ausscheidender Stoff trete aus der chemischen Wirkungssphäre, die Stoffe seien nach allen möglichen Verhältnissen mit einander verbindbar und ein Stoff vertheile sich zwischen 2 andern im Verhältniss ihrer chemischen Masse.

Zweite Hypothese. Die chemischen Verbindungen werden durch eine von der allgemeinen Anziehungskraft verschiedene Kraft, die Affinität, bewirkt.

So lange man von der allgemeinen Anziehungskraft, wie sie sich als Gravitation äufsert, annimmt, dass sie blofs im Verhältniss der Massen wirke, und dass die Qualität der Stoffe auf die Stärke dieser Anziehungskraft keinen Einfluss ausübe, so ist es schwer, die Aeufserungen der Cohäsion und Adhäsion, und unmöglich, die der Affinität auf diese allgemeine Anziehungskraft zurückzuführen. Bei den chemischen Erscheinungen bestimmt vor allen Dingen die Qualität der Materie die Existenz und die Stärke der Anziehungskraft, und dieses kann nicht durch die Quantität ersetzt werden. Dazu kommt noch, dass man auch den unwägbaren Stoffen, welche den Gesetzen der Gravitation nicht unterworfen sind, Affinität in hohem Grade zuschreiben muss. So lange daher nicht dereinst nachgewiesen wird, dass auch bei der Gravitation die Qualität der Materie in Betracht kommt, und dass die bis jetzt sogenannten Imponderabilien entweder doch Gewicht besitzen, oder dass die bis jetzt aus Affinitätsäufserungen derselben erklärten Erscheinungen auf eine andere Weise zu verstehen sind, ist es am zweckmäfsigsten, wie es auch die meisten Chemiker wenigstens stillschweigend thun, die Affinität als eine eigenthümliche Kraft gelten zu lassen.

Dritte Hypothese. Die elektrische Anziehung bewirkt die Vereinigung der heterogenen Atome. *Elektrochemische Theorien.*

Es wird theils eine gemeinschaftliche Grundkraft angenommen, welche sich bald als elektrische, bald als chemische Kraft äufsert, theils werden die Verbindungen der wägbaren Stoffe, ohne dass eine Affinität derselben mitwirke, blofs von der Anziehung der den Atomen anhaftenden beiden Elektricitäten, die dann immer noch als eine Affinität zu betrachten sein möchte, abgeleitet.

Zu den elektrochemischen Theorien gehören die von WINTERL (*N. Gehl.* 6, 1 u. 201); — von H. DAVY (*N. Gehl.* 5, 41; ferner *Elem. des chem. Theiles der Naturwissenschaft. Berlin* 1814 S. 144), von DUMAS (*Philos. der Chemie*, S. 369) weiter entwickelt, und von GROTTHUSS (*Phys. chem. Forschungen* 1, 44) bestritten; — von AMPÈRE (*Pogg.* 2, 185); — von BECQUEREL (*Ann. Chim. Phys.* 24, 192); — von FERRÉ (*Ann. Chim. Phys.* 28, 417) — von SCHWEIGGER (*Schw.* 5, 49; 6, 250; 7, 302 u. 515; 8, 307; 11, 54, 330 u. 435; 14, 510; 25, 158; 39, 214; 40, 9; 44, 79; 52, 67); — und von FECHNER (*Schw.* 52, 27).

Die *elektrochemische Theorie* von BERZELIUS (*Lehrb.* 5, 45) bedarf als die vollständigste und consequenteste einer ausführlichern Darlegung: Die Verbindungen, welche man chemische zu nennen pflegt, sind in 2 Classen zu trennen: Die *loseren*, unter Temperaturerniedrigung erfolgenden, z. B. Lösungen von Salzen in Wasser, sind, da nicht alle feste Körper im Wasser löslich sind, von einer specifischen Verwandtschaft abzuleiten (vergl. S. 34, I, 2); die Atome des festen Körpers vertheilen sich in der Flüssigkeit, bis jedes Atom von einer gleichen Zahl Atome

der Flüssigkeit umgeben ist. — Die *innigern* Verbindungen sind die eigentlich chemischen oder elektrochemischen. Diese entstehen nicht vermöge einer Affinität der wägbaren Stoffe gegeneinander, sondern mittelst der ihren Atomen anhaftenden Elektricitäten. Das Atom eines jeden Stoffes hat 2 Pole, an denen die 2 entgegengesetzten Elektricitäten je nach der Natur der Stoffe in verschiedenem Verhältniss angehäuft sind. Das Atom mancher Stoffe, z. B. des Sauerstoffs, hält am einen Pole sehr viel negative, am andern sehr wenig positive Elektricität; das anderer Stoffe, z. B. des Kaliums, am einen Pole sehr wenig negative, am andern sehr viel positive Elektricität. Sonach zerfallen die Elemente in elektronegativere und in elektropositivere; bei jedem Element ist jedoch das Verhältniss zwischen beiden Elektricitäten ein anderes; der Sauerstoff hält von allen elektronegativen Stoffen am meisten negative Elektricität am einen und am wenigsten positive am andern Pole, worauf der Schwefel, dann der Stickstoff u. s. w. folgt, und zuletzt der Wasserstoff, in welchem die positive der negativen beinahe gleich kommt. Das Kalium hält von allen elektropositiven Stoffen am meisten positive, am wenigsten negative Elektricität und diese Ungleichheit nimmt bei den übrigen Stoffen immer mehr ab, bis zu dem Golde, in welchem die positive Elektricität über die negative nur noch wenig vorherrschend ist, so dass es sich dem Wasserstoff zunächst anschliefst. Demgemäfs folgen sich in der elektrischen Reihe von Berzelius die Elemente in folgender Ordnung, mit dem elektronegativsten angefangen:

Elektronegative: O, S, N, F, Cl, Br, I, Se, P, As, Cr, V, Mo, W, B, C, Sb, Te, Ta, Ti, Si, H.

Elektropositive: Au, Os, Ir, Pt, Rh, Pd, Hg, Ag, Cu, U, Bi, Sn, Pb, Cd, Co, Ni, Fe, Zn, Mn, Ce, Th, Zr, Al, Y, G, Mg, Ca, Sr, Ba, L, Na, K.

Bei der Verbindung eines elektronegativen Stoffes mit einem elektropositiven vereinigt sich die in ersterem vorherrschende negative Elektricität mit der in letzterem vorherrschenden positiven. Bevor es jedoch zu der Verbindung kommt, zeigt der erstere Stoff etwas negative, der letztere etwas positive Elektricität im freien Zustande, deren Spannung in dem Maafse steigt, als sich die Stoffe der Temperatur, bei welcher ihre Verbindung erfolgt, immer mehr nähern. Hieraus erklärt sich die Berührungselektricität. Im Moment der Verbindung wenden sich die negativen Atompole des ersteren Stoffes gegen die positiven des letzteren; weil nur bei flüssigem Zustande die hierzu erforderliche Beweglichkeit gegeben ist, so haben in der Regel feste Stoffe keine chemische Wirkung auf einander. Es verbinden sich nun die beiden Elektricitäten dieser Pole und erzeugen Wärme oder Feuer, womit sie verschwinden. Bei jeder chemischen Verbindung findet daher eine Neutralisation der entgegengesetzten Elektricitäten statt, durch welche Feuer auf dieselbe Weise hervorgebracht wird, wie bei der Entladung der elektrischen Säule und dem Blitz, nur dass diese letztern Erscheinungen von keiner chemischen Verbindung (wägbarer Stoffe) begleitet sind. Jede chemische Verbindung ist daher ein elektrisches Phänomen, das auf der elektrischen Polarität der Atome beruht.

Da die elektrische Reihe nicht mit der Affinitätsordnung zusammenfällt, da z. B. der höchst elektronegative Sauerstoff der Erfahrung zu Folge ein geringeres Bestreben hat, sich mit dem elektropositiven Golde zu verbinden, als mit dem dem Sauerstoff in der elektrischen Reihe nahe stehenden Schwefel, so nimmt Berzelius an, dass wiewohl im Gold-Atom die positive Elektricität des einen Pols mehr beträgt, als die negative des andern, doch die absolute Menge der in dem einen Pole des Goldatoms vorhandenen positiven Elektricität weniger beträgt, als in dem einen Pole des Schwefelatoms, nur dass dieses im andern Pole eine viel gröfsere Menge negativer Elektricität enthält, als das Goldatom. Setzt man z. B. die negative Elektricität in dem einen Pol des Goldatoms

= 1, die positive im andern = 2; die negative im einen Pol des Schwefelatoms = 12, die positive im andern = 4, so ist im Goldatom die positive, im Schwefelatom die negative Elektricität vorherrschend, aber der Schwefel besitzt eine höhere *elektrische Polarisation*. Die in seinem positiven Pole angehäufte positive Elektricität kann eine gröfsere Menge negative Elektricität des Sauerstoffes neutralisiren, als die positive des Goldes; daher die gröfsere Neigung des Sauerstoffes, sich mit Schwefel, als mit Gold zu vereinigen.

Bei demselben Stoffe ist nach Berzelius der Grad der elektrischen Polarisation, d. h. die absolute Menge der beiden Elektricitäten in den Atompolen, je nach der Temperatur verschieden, und in der Regel bei höherer Temperatur erhöht. Viele Stoffe, wie Kohle, die bei gewöhnlicher Temperatur sehr schwache Polarisation zu haben scheinen, erlangen in der Glühhitze eine sehr starke, daher die dann eintretende Verbindung mit Sauerstoff. Manche Stoffe dagegen, wie Gold, die überhaupt nur eine schwache Polarisation besitzen, zeigen diese bei niedrerer Temperatur oft stärker, als bei höherer, wo sie oft ganz aufhört.

Elektronegative Stoffe liefern mit dem Sauerstoff in der Regel elektronegative Verbindungen, z. B. der Schwefel die Schwefelsäure; elektropositive liefern elektropositive Verbindungen, z. B. das Kalium das Kali.

Die Zersetzung der durch elektrochemische Neutralisation erzeugten Verbindung kann nur eintreten, wenn den Bestandtheilen ihre frühere elektrische Polarität wieder ertheilt wird. Dass die vereinigten Stoffe nach Vernichtung ihres entgegengesetzt elektrischen Zustandes mit einer Kraft zusammenhalten, die jeder mechanischen Trennung widersteht, rührt nicht von einer besondern innewohnenden Kraft (der Affinität) her, sonst würde die Fortdauer der Verbindung nicht dem Einflusse der Elektricität unterworfen sein. Aber selbst die innigste chemische Verbindung lässt sich durch Wiederherstellung der elektrischen Polarität ihrer Bestandtheile aufheben. Bei dieser Zersetzung der Verbindungen durch den elektrischen Strom verschwinden die einwirkenden Elektricitäten, und die Bestandtheile nehmen ihre früheren chemischen und elektrischen Eigenschaften wieder an. — Wird AB durch C in AC und B zersetzt, so muss C eine gröfsere Intensität von elektrischer Polarität haben als B. Hierdurch erfolgt vollkommnere Neutralisation zwischen A und C, als sie zuvor zwischen A und B statt fand, und damit Wärmeentwicklung, und B erscheint dann wieder mit seiner ursprünglichen Polarität. Ein Stoff, der sich mit andern bald als positiverer, bald als negativerer zu verbinden vermag, kann aus ersteren Verbindungen nur durch noch elektropositivere, aus letzteren nur durch elektronegativere Stoffe ausgeschieden werden, z. B. der Schwefel aus seiner Verbindung mit Sauerstoff nur durch Stoffe, die elektropositiver, und aus seiner Verbindung mit Blei nur durch Stoffe, die elektronegativer sind, als der Schwefel.

Bei dieser Theorie von Berzelius zeigen sich vorzüglich folgende Schwierigkeiten: 1) Die Trennung der loseren chemischen Verbindungen, die durch Affinität, und der innigeren, die durch Elektricität bewirkt werden sollen, lässt sich nicht scharf durchführen. Jedenfalls scheint es nicht naturgemäfs für diese 2 höchst ähnlichen Classen von Verbindungen 2 ganz verschiedene Ursachen anzunehmen. Naoh dieser Ansicht verbände sich 1 At. Schwefelsäure mit den ersten 2 bis 3 Atomen Wasser nicht vermöge der Affinität, sondern durch elektrische Ausgleichung, aber mit den weiter hinzugefügten Wassermengen durch Affinität. Wenn nun die mit 3 At. Wasser verbundene Schwefelsäure Affinität gegen Wasser hat, warum soll nicht auch die reine und die mit 1 At. Wasser verbundene Schwefelsäure Affinität gegen das Wasser haben? — 2) Was veranlasst die beiden Elektricitäten sich in zwei entgegengesetzten Puncten des Atoms, das man sich doch als eine homogene Masse zu denken hat, jede für sich nach einer bestimmten Menge anzusammeln?

Was hindert dann ihre Vereinigung? Sollten die Atome, selbst die der Metalle, vollkommene Nichtleiter sein? Wenn man ferner Schwefel mit Blei zusammenschmelzt, so geht nach Berzelius die Verbindung der negativen Elektricität der Schwefelatome mit der positiven der Bleiatome unter Feuerentwicklung vor sich. Warum verbindet sich nicht auch im geschmolzenen Schwefel für sich die in dem einen Pole eines Schwefelatoms befindliche negative Elektricität mit der in dem andern Pole eines andern Schwefelatoms befindlichen positiven Elektricität, und erzeugt Feuer? — 3) Wenn nicht die Affinität der Stoffe, sondern die elektrische Polarität die Ursache ihrer Verbindungen ist, so sollte man meinen, es müsse sich jeder einfache oder zusammengesetzte Stoff mit jedem andern vereinigen können, dessen Atompole die beiden Elektricitäten nach einem andern Verhältnisse enthalten; warum verbindet sich z. B. die im Quecksilber vorherrschende positive Elektricität zwar mit der negativen des Tellurs, aber nicht mit der des Kohlenstoffes? — 4) Man sieht nicht ein, durch welche Kraft die verbundenen Stoffe zusammengehalten werden. Die heterogenen Atome zogen sich an durch ihren Gehalt an den entgegengesetzten Elektricitäten; nachdem sich aber diese bei der Verbindung neutralisirt haben, so sollte man meinen, die Atome müssten jetzt aus einander fallen, und sich durch Reiben und andere Kräfte leicht trennen lassen, was doch keineswegs der Fall ist. Um diese Schwierigkeit zu heben, nimmt Dumas (*Philos. d. Chemie* S. 377) an, dass z. B. bei der Verbindung von Sauerstoff und Wasserstoff sich der negative Pol des erstern an den positiven des letztern und der positive des erstern an den negativen des letztern anlagern; dass ferner die Atome bloſs die Elektricität ihres einen Pols abgeben können, dass bloſs auf dieser Seite Ausgleichung der Elektricitäten erfolgt, nämlich der negativen des Sauerstoffs mit der positiven des Wasserstoffs, dass dagegen die Elektricitäten der beiden andern Pole, nämlich die positive des Sauerstoffs und die negative des Wasserstoffs unvereinigt bleiben, und durch ihre wechselseitige Anziehung die Atome vereinigt halten. Aber diese Annahme, dass bloſs die Elektricität des einen Pols eines Atoms mit der entgegengesetzten eines andern verbindbar ist, die des andern Pols nicht, würde nicht nur ein neues Räthsel sein, sondern lässt sich auch widerlegen; denn bei der Verbindung des Schwefels mit Sauerstoff muss sich seine *positive* Elektricität mit der negativen des Sauerstoffs vereinigen; und bei der Verbindung des Schwefels mit Metallen seine *negative* mit der positiven der Metalle. Einbrodt's Erklärung (*Ann. Chim. Phys.* **61**, 262, auch *J. pr. Chem.* **8**, 345) stimmt in der Hauptsache mit der von Dumas überein.

In dem vorliegenden Werke ist folgende Theorie angenommen: Die wägbaren Stoffe haben Affinität gegen einander. Die beiden Elektricitäten sind Materien, welche ebenfalls Affinität gegeneinander besitzen, und aus deren Vereinigung nach dem Verhältnisse, in welchem sie sich neutralisiren, Wärme (Feuer) entsteht. Sowohl die einzelnen Elektricitäten als auch die Wärme haben bedeutende Affinität gegen die wägbaren Stoffe, und werden mit um so gröſserer Kraft und in um so gröſserer Menge von den wägbaren Stoffen gebunden, je einfacher diese sind. Je nach ihrer Natur halten die wägbaren Stoffe neben einer bestimmten Menge von Wärme einen gröſseren oder geringeren Ueberschuss von positiver oder negativer Elektricität mit sich vereinigt. So enthält vielleicht der Sauerstoff die meiste *positive*, das Kalium die meiste *negative* Elektricität. Die zwischen diesen beiden Extremen liegenden Stoffe halten eine gröſsere Menge von Wärme nebst einem kleinern Ueberschuss der einen oder andern Elektricität nach einem, je nach ihrer Natur mannigfach abweichenden Verhältnisse, und bilden so eine elektrische Reihe, welche vielleicht mit der Affinitätscolumne des Sauerstoffes (S. 140) übereinkommt.

Die Verbindung von 2 wägbaren Stoffen wird durch 2 Kräfte bewirkt, nämlich durch die Affinität der wägbaren Stoffe gegen einander und durch die Affinität der Elektricität, welche in dem einen Stoffe in

gröfserer Menge enthalten ist, zu der entgegengesetzten, welche im andern Stoffe vorwaltet. Durch diese beiden Kräfte wird die Affinität des elektronegativen Stoffes zu der mit ihm verbundenen positiven und die des elektropositiven Stoffes zu der mit ihm verbundenen negativen Elektricität überwunden. Das Resultat ist Wärme und die wägbare Verbindung. Diese behält den Ueberschuss der positiven oder negativen Elektricität, wodurch sie einen bald mehr elektronegativen, bald mehr elektropositiven Charakter erhält, und einen Theil der Wärme mit sich verbunden, während ein anderer Theil in Freiheit gesetzt wird, und die Ursache ist von der die meisten chemischen Verbindungen begleitenden Wärme- oder Feuer-Entwicklung. Verbinden sich 2 Stoffe, welche beide dieselbe Elektricität im Ueberschuss enthalten, z. B. Sauerstoff und Schwefel, in welchen überschüssige positive Elektricität in verschiedener Menge gebunden ist, so lässt sich am einfachsten annehmen, die Verbindung erfolge blofs vermöge der Affinität der beiden wägbaren Stoffe, die neue Verbindung behalte die Summe dieses Ueberschusses an positiver Elektricität gebunden, und die Wärmeentwicklung rühre daher, dass die Verbindung nicht mehr so viel Wärme gebunden zu halten vermag, wie vorher ihre Bestandtheile.

Wird eine wägbare Verbindung durch höhere Temperatur zersetzt, z. B. das Silberoxyd durch Glühhitze in Sauerstoffgas und Silber, so ist anzunehmen, dass die Affinität des Silbers zur negativen Elektricität + der des Sauerstoffes zur positiven + der der Wärme zum Sauerstoff gröfser ist, als die Affinität des Silbers zum Sauerstoff + der der beiden Elektricitäten gegen einander. Es zerfällt daher ein Theil der Wärme in ihre Bestandtheile und tritt als negative Elektricität an das Silber, als positive an den Sauerstoff. *Sch.* 101. Mit den Zersetzungen wägbarer Verbindungen durch wägbare Stoffe möchte es sich folgendermafsen verhalten: Treibt in der Glühhitze das Chlor aus dem Kali den Sauerstoff aus, Chlorkalium bildend, so tritt es hierbei diejenige positive Elektricität, die es bei der Verbindung mit reinem Kalium an dessen negative Elektricität abgegeben haben würde, an den Sauerstoff ab, der die seinige bei der Verbindung mit dem Kalium verloren hatte. *Sch.* 102. — Wenn Kalium mit Wasser Kali und Wasserstoffgas liefert, so geht hierbei die negative Elektricität des Kaliums zu dem sich entwickelnden Wasserstoff über, der die seinige bei der Wasserbildung an die positive des Sauerstoffs abgetreten hatte. *Sch.* 103. Dasselbe findet beim Auflösen des Zinks in verdünnter Schwefelsäure statt; seine negative Elektricität tritt an das sich entbindende Wasserstoffgas. *Sch.* 104. Wie die Zersetzung der Verbindungen durch den elektrischen Strom nach dieser Hypothese zu erklären ist, s. bei *Elektricität.*

2. Dynamische Hypothese.

Eine Materie, die sich unsern Sinnen als zusammenhängend darstellt, wie Glas, ist es auch wirklich; sie besteht daher nicht aus Atomen und leeren Räumen, sondern erfüllt den Raum stetig. Die Materie ist daher an und für sich, nicht vermöge der Verengerung oder Erweiterung zwischen ihr befindlicher Poren, fähig, sowohl sich zu verdichten, als auch sich auszudehnen. Bei der chemischen Verbindung können sich die Stoffe durcheinander ins Unendliche vertheilen, so dass im kleinsten Puncte der Verbindung beide Stoffe zugleich vorkommen; die Stoffe lagern sich daher nicht aneinander, sondern sie *durchdringen sich.*

A. Kant's *Theorie.*

Die Materie ist etwas für sich Bestehendes, und mit 2 Kräften, der Anziehungskraft und der Repulsivkraft begabt. Sie kann zwar durch äufsere Gewalt zusammen gepresst werden, aber nur bis zu einem gewissen Puncte, weil mit der Verdichtung der Materie ihre Repulsivkraft zunimmt. Die Wirkung der Materien auf einander, wobei sie durch eigene Kräfte wechselseitig die Verbindung ihrer Theile ändern, ist die chemische; sie ist theils Auflösung, theils Scheidung. Eine vollkommene Auflösung würde diejenige sein, die in ihren kleinsten Theilchen die heterogenen Stoffe in demselben Verhältnisse enthielte, wie im Ganzen; doch lässt es Kant unentschieden, ob diese jemals gebildet werde; aber denken lasse sie sich, denn wenn die auflösende Kraft immer fortwirke, so müsse die Vertheilung immer weiter gehen, bis ins Unendliche, wo dann der Raum der Auflösung von jedem der beiden Stoffe zu gleicher Zeit gleichförmig erfüllt sei, und sie sich somit durchdrungen haben. (Kant *Anfangsgr. d. Naturwissenschaft.* Aufl. 3. S. 75).

B. Schelling's *Theorie.*

Die Materie ist nichts Ursprüngliches, sondern entspringt erst aus dem Conflict der Attractivkraft und der Repulsivkraft, und ihre verschiedene Qualität beruht auf dem quantitativen Verhältnisse ihrer Grundkräfte. Der chemische Process findet nur bei heterogenen Stoffen statt, d. h. bei solchen, in deren einem das umgekehrte Verhältniss der Grundkräfte ist, als im andern. Die erzeugte Verbindung ist das mittlere dynamische Verhältniss der Grundkräfte, die beim Processe in Thätigkeit gesetzt werden, und seine Eigenschaften weichen daher wesentlich von denen der Bestandtheile ab. (Schelling *Ideen zu einer Philosophie der Natur.* Aufl. 2. 1803. S. 453).

ZWEITER THEIL.

Specielle Chemie

oder

Lehre von der Affinität der einzelnen Stoffe.

ERSTER ABSCHNITT.

Chemie der unwägbaren Stoffe.

Die unwägbaren, imponderablen Stoffe, Imponderabilien, ätherischen Substanzen, strahlenden Potenzen, Incoercibilien, unterscheiden sich vorzüglieh durch folgende Merkmale von den wägbaren Stoffen:

1. Sie sind ohne Gewicht, wenigstens für unsre jetzigen Wagen.

2. Sie sind höchst expansibel und verbreiten sich daher bei ungleicher Vertheilung meistens schnell und nach geraden Richtungen, strahlend, durch diejenigen Räume, welche ihnen keinen Widerstand entgegen setzen.

3. Sie durchdringen Körper, welche für sämmtliche wägbare Stoffe undurchdringlich sind.

Aus den zwei zuletzt genannten Eigenschaften ergibt sich ihre grofse Verbreitung und Allgegenwart in den wägbaren Stoffen.

4. Sie offenbaren sich meistens nur wenigen unserer Sinne unmittelbar; der Magnetismus keinem, das Licht und die Wärme einem, nur die Elektricität mehreren.

Die angeführten Eigenschaften machen es allerdings zweifelhaft, ob Materien an und für sich, oder ob nicht vielmehr Schwingungen hypothetischer sehr feiner elastischer Flüssigkeiten, wie des Lichtäthers u. s. w. als Ursachen der Empfindung des Lichtes, der Wärme u. s. w. anzunehmen sind, doch ist erstere Annahme die einfachste und für die chemische Ansicht dieses Gegenstandes die angemessenste. — Nach der Undulationstheorie unterscheiden sich die farbigen Lichtstrahlen durch die verschiedene Gröfse der Wellen des Lichtäthers; indem alle zugleich das Auge treffen, erzeugen sie die Empfindung des reinen farblosen Lichtes. Wie verschieden hiervon der Eindruck, welchen sämmtliche Schallwellen, zugleich das Ohr bestürmend, hervorbringen würden!

Die Imponderabilien sind: Licht, Wärme, Elektricität und Magnetismus. — Da sie in der Physik ausführlicher betrachtet werden, so werden hier vorzüglich nur die chemischen Verhältnisse der 3 erstern gegen die Ponderabilien abgehandelt werden, mit Uebergehung des Magnetismus, welcher auf die chemischen Verhältnisse der Ponderabilien keinen Einfluss zu zeigen scheint.

ERSTES CAPITEL.

LICHT.

Ueber das Verhältniss des Lichts zur Wärme, und Allgemeines:

C. W. Scheele *von der Luft und dem Feuer. Ups. u. Leipz.* 1777 *S.* 61; auch *Opusc.* 1, 21.
Herschel über die erwärmende und leuchtende Kraft der farbigen Sonnenstrahlen. *Gilb.* 7, 137; 10, 68; 12, 521.
Karsten über die Sonnenstrahlen. *Scher. J.* 7, 663.
C. W. Böckmann *über die Erwärmung verschiedener Körper durch die Sonnenstrahlen. Karlsr.* 1811.
Seebeck über die Wärme prismatischer Strahlen. *Schw.* 40, 129.
Flaugergues über die erwärmende Kraft der Sonne während einer Sonnenfinsterniss. *J. Phys* 92, 435.
Baden-Powell über Sonnen-Licht und -Wärme. *Ann. Phil.* 23, 322 u. 401; 24, 81 u. 287; 25, 201.
— über irdisches Licht und Wärme. *Ann. Phil.* 24, 181; 25, 201.
Bérard über die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Strahlen des Sonnenlichts. Bericht hierüber von Berthollet, Chaptal u. Biot. *Gilb.* 46, 376.

Ueber chemische Wirkungen des Lichtes:

Ritter über die chemischen Lichtstrahlen. *Gilb.* 7, 527; 12, 409.
Wollaston über gewisse chemische Wirkungen des Lichts. *Gilb.* 39, 291.
C. W. Böckmann über die Wirkung des Lichts auf Phosphor. *Scher. J.* 5, 243.
A. Vogel über die Wirkung des Lichts auf Phosphor. *Schw.* 7, 95; 9, 236.

Gay-Lussac u. Thénard über die chemische Wirkung des Lichts. *Schw.* 5, 219.
Seebeck über die chemische Wirkung des Lichts in: *Göthe zur Farbenlehre*, 2, 716. — Ferner: *Schw.* 2, 263; 7, 119.
Bischof über die Wirkung des Lichts auf Chlor- und Wasserstoffgas. Dessen *Lehrb. d. reinen Chemie* 1, 93; *Kastn. Arch.* 1, 443.
Grotthuss über die chemische Wirksamkeit des Lichts. *Gilb.* 61, 50; — ausführl. in dessen *phys. chem. Schriften* 1, 1.
G. Succow. *Die chemischen Wirkungen des Lichts. Darmst.* 1832. — Ferner: *Pogg.* 32, 387.
G. Landgrebe. *Ueber das Licht, vorzugsweise über die chemischen und physiologischen Wirkungen desselben. Marb.* 1834.
Dulk über chemische Wirkung des Lichts. *J. pr. Chem.* 3, 225.
Hessler chem. Wirkung des gebrochenen Lichts. *Zeitschr. Phys. Math.* 3, 336.
Chevreul Wirkung des Lichts auf gefärbte Zeuge. *Ann. Chim. Phys.* 66, 71.
Malaguti chem. Wirkungen des durch verschiedene Flüssigkeiten fallenden Lichts. *Ann. Chim. Phys.* 72, 5; *Ausz. Pogg* 49, 567.
Draper chem. Wirkung des Lichts. *Phil. Mag. J.* 16, 81.
Hunt desgl. *Phil. Mag. Ann.* 16, 138 u. 268.

Ueber das Daguerrotyp: Arago. *Ann. Chim. Phys.* 71, 313; auch *Pogg.* 48, 193; auch *Ann. Pharm.* 31, 216; auch *J. pr. Chem.* 18, 215. — Biot. *Pogg.* 48, 217. — Fyfe. *Ed. N. Phil. J.* 28, 205. — Hunt. *Phil. Mag. J.* 16, 270; 17, 260. — Draper. *Phil. Mag. J.* 17, 217. — Fizeau. *J. Pharm.* 26, 581.

Ueber die Phosphorenz üherhaupt:

Plac. Heinrich. *Die Phosphorescenz der Körper.* Abhandl. 1 bis 5. Nürnb. 1811 bis 20.
Dessaignes sur les phosphorescences. *J. Phys.* 68, 444; 69, 5; 73, 41; 74, 101 u. 173 (die letzteren Abhandl. auch *Schw.* 8, 70 u. 115).

Ueber das Leuchten lebender Thiere und Pflanzen:

Viviani. *Phosphorescentia maris. Genuae* 1805.
Spallanzani über phosphorescirende Medusen, in s. *Reisen durch beide Sicilien.* Leipz. 4, 173.
Treviranus über phosphorische Erscheinungen in der organischen Natur, in s. *Biologie.* 5, 81.
Macartney über leuchtende Thiere. *Schw.* 10, 409; auch *Gilb.* 61, 1 u. 113, und zwar hier mit Anmerkungen von *Tilesius.*
Tilesius Untersuchungen über das Leuchten des Meers. *Gilb.* 61, 36.
Tuckey über das Leuchten des Meers mit Anmerkungen von *Tilesius. Gilb.* 61, 317.
Grotthuss über das Leuchten der Lampyris italica. *Ann. Chim.* 64, 38; auch *N. Gehl.* 5, 613.
Macaire über das Leuchten der Lampyren. *Bibl. univ.* 1821 Mai; auch *Ann. Chim. Phys.* 17, 151; auch *Gilb.* 70, 265; Ausz. *Schw.* 33, 254
Carus. Leuchten der Lampyris, in den *Analekten für Naturwissenschaft u. Heilkunde. Dresden* 1829. S. 169.

Leuchten des Meeres: Wässtroem. *Gilb.* 2, 352. — Labillardière *Gilb.* 30, 169. — Le Gentil. *Samml. von Reisebeschreibungen Hamburg* Th. 1. — Newland; bajon; Condremière; Diquemare. In *Rozier Observations* 2, 13; 3, 104; 5, 451; 6, 319. — Cook; Sbarmann; Forster. *In ihren Reisebeschreibungen.* — Hellwig. *Gilb.* 50, 126. — Artaud. *Ann. maritim. et colonial.* 1825, 364; Ausz. *Schw.* 52, 319. — Pfaff. *Schw.* 52, 316. — Bonnycastle. *Schw.* 61, 56.

Percy über das Leuchten der Wunden. *Schw.* 35, 228.
Bischof über das Leuchten der Rhizomorphen. *Verhandl. der Leop. Carol. Akad. d. Naturf.* 11, 603; auch *Schw.* 39, 259.
L. C. Treviranus. Entwickelt sich Licht und Wärme beim Leben der Pflanzen? *Tiedemann Zeitschr. f. Physiol.* 3, 257.
Zawadsky blitzartiges Leuchten der Blumen. *Zeitschr. Ph. Math.* 6, 459.

Ueber das Leuchten todter Thiere und Pflanzen.

Hulme über das Licht, welches einige Körper ausströmen. *Gilb.* 12, 129 und 292; die erste Hälfte auch in *Scher. J.* 8, 422.
Buchner. Leuchten von Kalbfleisch. *Repert.* 33, 422.
D. Cooper u. Appleton. Leuchten menschlicher Leichen. *Phil. Mag. J.* 12, 420; auch *J. Chim. med.* 14, 505; auch *J. pr. Chem.* 14, 178.
Leuchten todter Thiere: Fabr. ab Aqua pendente. *De oculo.* Cap. 14. — Thom. Bortholinus. *De luce animalium.* 169. — Rob. Boyle. *Works.* 3, 304. — Beale. *Phil. Transact.* 11, 599.
Gärtner über das Leuchten des faulen Holzes. *Scher. J.* 3, 3.
C. W. Böckmann über das Leuchten des faulenden Holzes. *Scher. J.* 5, 3.
Göbel über das Leuchten bei der Weingährung. *Schw.* 40, 257.

Ueber Leuchten durch Bestrahlung, Elektricität und Erwärmung.

Canton leichte Methode, einen Lichtmagnet zu machen. *Crell. chem. J.* 6, 179.
Grotthuss über den Chlorophan. *Schw.* 14. 133.
— über das Lichteinsaugen der Phosphoren. *Schw.* 15, 171.
Osann über vorzügliche Leuchtsteine. *Kastn. Arch.* 4, 347; 5, 88.
— Leuchten durch Bestrahlung. *Pogg.* 33, 405.
Wach. Bereitung neuer Leuchtsteine. *Schw.* 67, 283.
Pearsall. Leuchten durch Elektricität. *J. Roy. Inst.* 1, 77 u. 267; auch *Pogg.* 20, 202; 22, 566.
E. Becquerel. Leuchten durch Bestrahlung. *Bibl. univ. N. S.* 20, 344; auch *Pogg.* 48, 540.
— — Leuchten durch Elektricität. *Compt. rend.* 8, 216; auch *Pogg.* 49, 543.
Biot. Leuchten durch Bestrahlung. *Compt. rend.* 8, 259; auch *Pogg.* 49, 557.
Biot u. E. Becquerel. Leuchten durch Bestrahlung. *Compt. rend.* 8, 315; auch *Pogg.* 49, 563.
Wood über Phosphorescenz durch Erwärmung und Reibung. *Phil. Transact.* 82, 28.
Brewster über Leuchten durch Erwärmung. *Ann. Chim. Phys.* 14, 288.

Ueber das Leuchten beim Krystallisiren.

Pickel. *Taschenb.* 1787, 55. — Schönwald. *Crell. Ann.* 1786, 2, 50. — Schiller. *Taschenb.* 1791, 54. — Giobert. *J. Phys.* 36, 256; auch *Gren. J.* 2, 437. — Pfaff. *Schw.* 15, 275. — Herrmann. *Schw.* 40, 75. — Berzelius. *Jahresber.* 4, 44; 5, 41. — Schweigger. *Schw.* 39, 247; 40, 271. — Hübner. *Repert.* 15, 441; auch *Schw.* 41, 221; ferner *Schw.* 41, 228. — Pleischl. *Zeitschr. Ph. Math.* 3, 220. — H. Rose. *Pogg.* 35, 481; 52, 443 u. 585.

Lichtstoff, lichterzeugender Stoff, Lichtmaterie, Lumière, Photogène.

Das Licht ist derjenige Stoff, welcher in unserm Auge das Gefühl von Hellheit, Licht erregt.

Physikalische Eigenschaften.

1. Das Licht ist ungewichtig.

2. Es ist im höchsten Maafse expansibel; es breitet sich von seinem Entstehungsorte in geraden Linien, *Strahlen*, mit ungemeiner Schnelligkeit aus. In 1 Secunde 42100 Meilen. Seine Stärke steht im umgekehrten Verhältnisse mit dem Quadrate der Entfernung vom Lichtquell.

3. Es durchdringt die Luft und auch mehr oder weniger vollständig alle übrige *durchsichtige* Körper, während die *undurchsichtigen* dasselbe gar nicht, oder nur durch sehr dünne Lagen hindurch lassen.

4. Fällt es aus einem durchsichtigen Medium auf andere Körper, sie seien durchsichtig oder nicht, so wird es zum Theil *zurückgeworfen, reflectirt,* und zwar unter demselben Winkel, unter dem es auffiel.

5. Geht ein durch ein dünnes Medium fallender Lichtstrahl nahe an einem dichteren Körper vorbei, so wird sein Lauf etwas verändert, er wird *inflectirt*, er erleidet eine *Beugung, Inflexion.*

6. Fällt ein Lichtstrahl in nicht senkrechter Richtung aus einem Medium in ein anderes von verschiedener Dichtigkeit und Brennbarkeit, so wird sein Lauf ebenfalls abgeändert, das Licht wird *gebrochen, refrangirt.* Gelangt der Strahl in ein dichteres oder brennbareres Medium, so nimmt er in demselben eine mehr senkrechte Richtung an, und umgekehrt.

Die Inflexion und die Refraction lassen sich vielleicht erklären aus der mit der Dichtigkeit und Brennbarkeit zunehmenden Anziehung, Adhäsion, der Körper gegen das Licht.

7. *Farbenzerstreuung:* Durch eine jede Brechung zeigt sich ein ungefärbter Lichtstrahl in 7 farbige Strahlen zerlegt. Diese sind, mit dem brechbarsten angefangen: violett, indigblau, hellblau, grün, gelb, orange, roth. *Licht- und Farben-Spectrum.* Am meisten erhellend ist der gelbe und grüne Strahl. Noch weit über die Gränze des Violetts hinaus zeigt sich nach Seebeck schwaches violettes Licht, welches allmälig farblos wird; eben so über die Gränze des Roth hinaus rothes Licht. Jeder der farbigen Strahlen erleidet bei neuer Brechung keine weitere Farbenveränderung.

8. Fällt das Licht unter einem bestimmten Winkel (bei Glas von 35°) auf eine glatte Fläche eines Körpers, so besitzt das von dieser reflectirte Licht besondere Eigenschaften, es ist *polarisirt*. Denn wenn es von hier aus unter demselben Winkel auf eine zweite glatte Fläche fällt, so wird es dann von dieser vollständig zurückgeworfen, wenn die zweite Fläche mit der ersten parallel steht, oder einen rechten Winkel mit ihr macht; aber gar nicht, wenn die zweite Fläche um 90° gedreht ist, so dass der auf die erste Fläche fallende Strahl mit dem von der zweiten reflectirten einen rechten Winkel machen würde.

9. In mehreren Medien, namentlich in den Krystallen, die nicht zum regulären System gehören, auch in einigen nicht krystallischen thierischen Materien, wird der Lichtstrahl in zwei, entgegengesetzt polarisirte, Theile gespalten; *doppelte Strahlenbrechung*. Vergl. Brewster (*Edinb. J. of Sc.* 5, 1; auch *Schw.* 33, 340).

CHEMISCHE VERHÄLTNISSE DES LICHTS.

I. Verhältnisse des Lichts gegen die übrigen Imponderabilien.

1. Verhältniss des Lichts zur Wärme.

A. *Wärmeerzeugung durch Licht.*

Sämmtliche gewichtige Körper verschlucken einen Theil des Lichts, mit dem sie in Berührung kommen. Sie verschlucken desto mehr, je undurchsichtiger sie sind, und je dunkler und rauher ihre Oberfläche ist; durchsichtige Körper und Körper mit weifsen und glänzenden Oberflächen absorbiren am wenigsten, sofern sie das meiste Licht hindurch lassen, oder reflectiren. Je mehr ein Körper Licht verschluckt, desto mehr erwärmt er sich im Sonnenlicht.

In einem Sonnenlicht, in dem ein Quecksilberthermometer auf 38° C. steigt, erhitzt sich eine reine Wismuthkugel von 1 Zoll Durchmesser auf 50°, dieselbe Kugel, mit Tusch überzogen, auf 56°, mit Rufs überzogen auf 59°, mit weifser Farbe überzogen auf 43°; die mit blauer Farbe überzogene Kugel erhitzt sich stärker, als die reine; die mit rother Farbe überzogene schwächer. Böckmann. — Von gleich grofsen, mit verschiedenen Farben angestrichenen Kupferstücken, erhitzt sich in der Sonne das schwarze am meisten, dann das blaue, dann das rothe und grüne, dann das gelbe, dann das weifse. H. Davy. — Tuchscheiben in der Sonne auf Schnee sinken um so tiefer, je dunkler gefärbt sie sind. Franklin. —

Wärmecollector von Saussure u. Ducarchat.

Durch das vermittelst der Brenngläser und Brennspiegel concentrirte Sonnenlicht kann man eine der höchsten Temperaturen hervorbringen.

Durch, während einer Sonnenfinsterniss, angestellte Versuche hat Flaugergues bewiesen, dass das Licht der Sonne, es komme vom Rand der Scheibe, oder von ihrem Mittelpunct, gleich stark erwärmend wirkt.

Daniell's Annahme, als ob die Sonnenstrahlen unter dem Aequator weniger wärme-erzeugend wirkten, als in den gemäfsigten Erdtheilen, ist durch Gay-Lussac (*Ann. Chim. Phys.* 26, 375) und Foggo (*Edinb. Phil. J.* 14, 63) widerlegt.

Das Sonnenlicht verliert nur sehr wenig von seiner wärmenden Kraft, wenn es durch eine Glasscheibe hindurchgeht.

Das durchs Prisma gebrochne Sonnenlicht zeigt die gröfste erwärmende Kraft: nach Landriani im Gelb; nach Rochon zwischen Gelb und Roth; nach Herschel und Englefield noch jenseits der äufsern Gränze des Roth; nach Bérard im äufsersten Rand des Roth, während die wärmende Kraft des aufser dem Roth liegenden (fast) unsichtbaren Strahls nur $\frac{1}{5}$ so grofs sei; nach Leslie im Roth, während aufserhalb des Roth gar keine Erwärmung bemerkt werde. Seebeck hat jedoch gezeigt, dass sich die erwärmende Kraft der farbigen Strahlen je nach der Natur des Prisma's ändert. Nach ihm steigt die erwärmende Kraft vom äufsersten Rande des Violett, oder noch $\frac{1}{2}$ Zoll aufserhalb desselben, wo sie am schwächsten ist, allmälig durch Blau und Grün hindurch, und sie erreicht ihr Maximum: bei einem mit Wasser gefüllten Prisma im Gelb; bei einem mit Vitriolöl oder mit einer Lösung von Salmiak und Sublimat zugleich gefüllten Prisma zwischen Gelb und Roth; bei einem Prisma von gewöhnlichem weifsen Glas und Kronglas im vollen Roth, und bei einem Prisma von Flintglas aufserhalb des Roth. Von welcher Natur das Prisma jedoch sei, so zeigt sich noch Wärme aufserhalb des Roth, die mit der Entfernung vom Roth allmälig abnimmt. Bei einem Steinsalzprisma liegt das Maximum der Wärme weit aufserhalb des Roth. Das Sonnenlicht hält Wärmestrahlen von verschiedener Brechbarkeit; das Steinsalz lässt auch die minder brechbaren hindurch; Glas und Wasser blofs die brechbarern; desshalb zeigt sich bei Prismen von Glas oder Wasser das Wärmemaximum innerhalb des Farbenspectrums. Melloni. Nach Powell hängt die erwärmende Kraft der farbigen Strahlen auch von der Farbe des zu erwärmenden Körpers ab, und ein mit Zinnober bemaltes Thermometer wird nach ihm im pomeranzengelben Strahle mehr erhitzt, als im rothen. Nach Demselben gehen die wärmenden Strahlen des Prisma's, gleich den Sonnenstrahlen, durch Glas hindurch, ohne dadurch bemerklich an wärmender Kraft zu verlieren. — Es gibt also neben dem Farbenspectrum auch ein *Wärmespectrum*. Nach Herschel nimmt das Farbenspectrum nur $\frac{2}{5}$ vom Wärmespectrum ein; nach ihm ist auch wegen der schwächern Brechung der Wärmestrahlen der Wärmefocus etwas weiter (nach Wollaston um $\frac{1}{17}$) vom Brennglase entfernt, als der Lichtfocus.

Die zwei Spectra, die ein Prisma aus Doppelspath gibt, erwärmen beide gleich. Bérard.

Mondlicht, dessen Intensität sich zu dem des Sonnenlichts nach Bouguer = 1 : 250000 bis 300000 verhält, durch einen Brennspiegel concentrirt, bringt nach Howard (*Sillim. amer. J.* 2, 327) nur eine geringe, durch ein empfindliches Photometer wahrnehmbare, Erwärmung hervor; nach den meisten Beobachtern keine, und Forbes (*Phil. Mag. J* 6, 138) bemerkte, als er durch eine Glaslinse 3000 fach concentrirtes Mondenlicht auf den Thermomultiplicator fallen liefs, welcher $\frac{1}{300000}$ Grad C. angezeigt haben würde, keine Spur von Erwärmung.

B. Lichterzeugung durch Wärme.

Man kann keinen Körper bis zu einer gewissen Temperatur erhitzen, ohne dass er glühend würde.

Eisen wird durch Hämmern heifs; durch fortgesetztes Hämmern glühend. — Alle Körper werden bei derselben Temperatur glühend, nur Luft scheint nach Wedgwood's Versuchen einer höhern Temperatur zum Leuchten zu bedürfen. Nach Newton wird Eisen im Dunkeln schwach-glühend bei 335° C., stark-glühend bei 400°, in der Dämmerung leuchtend bei 474°, im Hellen leuchtend bei ungefähr 538°.

Erklärungsarten der Thatsachen von A und B:

1. Licht und Wärme sind derselbe Stoff; das durch die Adhäsion wägbarer Stoffe in seiner Bewegung gehemmte Licht erscheint als Wärme. Häuft sich in einem Körper zu viel Wärme an, so entweicht sie zum Theil wieder mit gröfserer Schnelligkeit als Licht, der Körper glüht.

Gegen diese sehr einfache Theorie, welcher auch Berthollet (*Statique chim.* 1, 191) den Vorzug gibt, lässt sich Folgendes einwenden: a. Das Mondlicht, auch möglichst concentrirt, erwärmt nicht. (Dieses lässt sich vielleicht aus seiner geringen Intensität erklären). — b. Gerade die hellsten, lichtreichsten Strahlen des Farbenspectrums, Grün und Gelb erwärmen sehr wenig, und die erwärmende Kraft zeigt sich noch da, wo weder Farbe noch Licht zu bemerken ist. — c. Das Licht bewirkt chemische Veränderungen der wägbaren Stoffe, die die Wärme nicht hervorzubringen vermag. (Diefs liefse sich vielleicht aus der schnellern Bewegung des Lichts erklären). — d. Die Phosphorescenz durch Bestrahlung und besonders die durch Erwärmung ist mit dieser Annahme schwierig in Einklang zu bringen.

2. Die Sonnenstrahlen bestehen aus Lichtstrahlen und davon verschiedenen Wärmestrahlen; erstere sind brechbarer als letztere; daher zweierlei Spectra. Die Sonnenstrahlen erwärmen daher nur vermöge der Wärme, die sie enthalten. Das vom Monde aus auf die Erde geworfene Sonnenlicht hat auf dem Monde seine Wärmestrahlen verloren, daher kann es nicht erwärmen. Herschel.

Einwendungen: a. Was wird aus den Lichtstrahlen, welche die Körper neben den Wärmestrahlen absorbiren, da die Körper, aufser der Erwärmung, keine weitere Veränderung erfahren? — b. Warum kann ein Körper nicht sehr heifs werden, ohne zu glühen?

3. Alle wägbare Stoffe enthalten die hypothetische *Feuermaterie*, welche sich mit dem auffallenden Lichte zu Wärme vereinigt. Deluc.

2. Verhältniss des Lichts zur Elektricität.

Das Licht erscheint häufig als Begleiter der Elektricität; elektrischer Funken, Blitz. Ist es ein Bestandtheil der Elektricität, oder wird umgekehrt das Licht aus den

beiden Elektricitäten zusammengesetzt, oder wird das Licht durch die Elektricität aus dem umgebenden Medium nur herausgetrieben?

3. Verhältniss des Lichts zum Magnetismus.

Wird eine Stahlnadel mit dem durch eine Linse concentrirten violetten Strahl des Spectrums vom Mittelpunct gegen die eine Spitze hin, welche stark nach Norden gerichtet ist, bei 0 bis 27° C. wiederholt $\frac{1}{2}$ Stunde lang gleichsam gestrichen, so wird sie vollkommen magnetisch. Morichini (*Schw.* 20, 16; ferner *Kastn. Arch.* 8, 105). — Dieser Versuch gelang auch Ridolfi (*Schw.* 20, 10), Mary Sommerville (*Ann. Phil.* 27, 224; Ausz. *Pogg.* 6, 493), Müller (*Kastn. Arch.* 13, 397), Baumgartner (*Zeitschr. Ph. Math.* 1, 263), Zantedeschi (*Bibl. univ.* 41, 64; auch *Schw.* 56, 109; auch *Pogg.* 16, 187) und Barlocci (*Bibl. univ.* 42, 11; auch *Schw.* 58, 69). — Er gelang nicht Configliachi (*Gilb.* 46, 335), Ries u. Moser (*Pogg.* 16, 563) und d'Hombres Firmas (*Ann. Chim. Phys.* 10, 285). — Ich sah ihn bei Morichini mit Erfolg ausführen.

II. Verhältnisse des Lichts gegen die wägbaren Stoffe.

1. Veränderungen, welche durch die Einwirkung des Lichts in den wägbaren Stoffen hervorgebracht werden.

Chemische Wirkungen des Lichts.

A. Verbindungen, durch das Licht bewirkt.

a. Chlorgas vereinigt sich mit Wasserstoffgas zu salzsaurem Gase bei gewöhnlicher Temperatur nicht im Dunkeln, sondern nur im Lichte. Gay-Lussac u. Thénard; und zwar nach Seebeck unter weifsem und blauem, aber nicht unter rothem Glase. Auch das durch eine Lösung von 2fach chromsaurem Kali fallende Sonnenlicht bewirkt nicht die Verbindung. Draper. (s. Bildung der Salzsäure). — b. Chlorgas vereinigt sich mit Kohlenoxydgas nur unter Einwirkung des Lichts. J. Davy. — c. Iod vereinigt sich mit ölbildendem Gas im Sonnenlicht. Faraday. — d. Manches Tafelglas, welches nur einen sehr schwachen violetten Schein hat, färbt sich am Licht in einem Jahr purpurn, während im Dunkeln aufbewahrtes blass gefärbt bleibt. Faraday (*Pogg.* 24, 387). Wohl durch höhere Oxydation des im Glase enthaltenen Mangans. — e. Hyacinthe verlieren im Lichte ihre röthliche Farbe und werden mehr bräunlich. G. F. Richter (*Pogg.* 24, 386). Dieser Fall gehört vielleicht zu den Zersetzungen.

B. Von Zersetzungen begleitete Verbindungen.

a. Phosphor, in verschiedenen Gasen oder Wasser befindlich, verwandelt sich im Sonnenlicht hinter farblosem oder blauem Glase (nicht,

oder sehr langsam hinter rothem) in rothes Phosphoroxyd. Böckmann, A. Vogel. Das Licht veranlasst hiernach die Verbindung des Phosphors mit dem Sauerstoff der Luft oder des Wassers. — b. Chlor vereinigt sich bei gewöhnlicher Temperatur mit dem Wasserstoff des Wassers unter Entwicklung des Sauerstoffgases blofs im Lichte. — c. Wässriges Chlorplatin, mit Kalkwasser gemischt, gibt blofs im farblosen oder violetten, nicht im rothen oder gelben Lichte, einen Niederschlag. Herschel. — d. Chlor zersetzt feuchtes Sumpfgas blofs im Lichte in Salzsäure und Kohlensäure. W. Henry. — e. Chlor zersetzt das Oel des ölbildenden Gases bei gewöhnlicher Temperatur blofs im Licht in Chlorkohlenstoff und Salzsäure. Faraday. — f. Mit Wasser bedecktes Oel des Oel bildenden Gases zerfällt im Sonnenlicht in Salzsäure und Essig-Naphtha. Mitscherlich. — g. Chlor zersetzt wasserfreie Blausäure im Sonnenlicht in Salzsäure und festes Chlorcyan; auch zersetzt es feuchtes Cyanquecksilber auf verschiedene Weise, je nachdem Licht einwirkt oder nicht. Serullas. — h. Die braune Lösung von Iod in mit schwefligsaurem Gase gesättigtem absoluten Weingeist setzt im Sonnenlichte krystallischen Schwefel ab. Döbereiner (*Pneumat. Chem.* 5, 72).

i. Mehrere Metalloxyde, mit Säuren vereinigt und in Weingeist oder Aether gelöst, treten nur bei Einwirkung des Lichts an diese organischen Flüssigkeiten Sauerstoff ab, und werden dadurch in Oxydule verwandelt oder zu Metall reducirt. In Aether gelöstes gelbes salzsaures Uranoxyd wird durch Licht zu niedersinkendem dunkelgrünen salzsauren Uranoxydul, Gehlen; — in Aether gelöstes salzsaures Eisenoxyd wird hinter weifsem und blauem, nicht hinter rothem Glase zu salzsaurem Eisenoxydul, A. Vogel; — in Weingeist gelöstes rothes schwefelblausaures Eisenoxyd wird zu farblosem schwefelblausauren Eisenoxydul (im Brennpuncte des Hohlspiegels in wenigen Minuten, von allen Strahlen des Spectrums im bläulichgrünen am schnellsten, auch sogar durch das 1 Zoll entfernte Licht einer Argand'schen Lampe), Grotthuss; — in Aether oder Weingeist gelöstes salzsaures Kupferoxyd zu Halb-Chlorkupfer, Gehlen, Neumann (*Schw.* 13, 358); — und in Aether gelöstes salzsaures Quecksilberoxyd hinter weifsem und blauem, nicht hinter rothem Glase, zu Kalomel, A. Vogel. — In Aether oder Weingeist gelöstes salzsaures Goldoxyd wird am Lichte entfärbt, und zwar nach Grotthuss am schnellsten im blauen Strahl, unter Ausscheidung des Goldes; — und salzsaures Platinoxyd, in Aether gelöst, wird unter Absatz von wenig Platin am Lichte beträchtlich entfärbt, Gehlen. — k. Die rothe wässrige Lösung des kleesauren Manganoxydes entfärbt sich im Sonnenlicht (langsam im blauen und violetten Licht) unter Bildung von Kohlensäure und kleesaurem Manganoxydul. Döbereiner. — Wässriges kleesaures Eisenoxyd zerfällt im Sonnenlicht, auch im violetten und blauen, nicht im gelben und rothen Lichte, auch nicht in der Siedhitze, in Kohlensäure und kleesaures Eisenoxydul. Döbereiner. — Kleesäure fällt unter Kohlensäure-Bildung aus wässrigem salzsauren Goldoxyd, salzsauren Platinoxyd und Iridium-Salmiak das Metall; bei letzterm kann Siedhitze das Licht nicht ersetzen. Döbereiner (*Schw.* 62, 90). — Aus der wässrigen Lösung von kupferhaltigem weinsauren Eisenoxyd-Kali setzt sich an der dem Lichte zugekehrten Seite metallisches Kupfer ab. Ehrmann (*Repert.* 49, 112). — l. Auch andere organische Stoffe nehmen oft nur bei Einwirkung des Lichts den Sauerstoff der in Säuren gelösten Metalloxyde auf. So fällen Kohle und Oele aus Gold- und Silber-Auflösungen die reinen Metalle nur bei Gegenwart von Licht, oder in der Siedhitze, Rumford; mit salpetersaurem Silberoxyd bezeichnete Leinwand schwärzt sich nur am Lichte; Papier, mit Goldauflösung befeuchtet, röthet sich am Lichte, oder auch im Dunkeln, wenn es nur bis zur anfangenden Röthe dem Lichte ausgesetzt war, Seebeck.

m. Das Licht befördert die Vereinigung des atmosphärischen Sauerstoffs mit dem Kohlenstoff und Wasserstoff der organischen Stoffe

wodurch sie etwas zersetzt und verändert werden. Auf diese Weise ist zu erklären die Entfärbung und das Morschwerden der mit Safflor, Blauholz, Brasilienholz, Curcuma und Wau gefärbten und der Sonne ausgesetzten Zeuge, welche Wirkung nach GAY-LUSSAC u. THÉNARD auch im Dunkeln durch Erwärmung bis zu 160 bis 200° C. in der Luft hervorgebracht wird (CHEVREUL's Untersuchungen über das Verhalten mit verschiedenen Farbstoffen gefärbter und in verschiedenen Medien befindlicher Zeuge s. *Ann. Chim. Phys.* 66, 71); — die Entfärbung der Blumenblätter von *Papaver Rhoeas,* welche nach A. VOGEL hinter blauem Glase schneller erfolgt, als hinter weifsem; das Verbleichen der blauen Blumen von *Cichorium sylvestre,* welches bei heiterem Wetter schneller erfolgt, als bei trübem, PAJOT DESCHARMES (*J. Phys.* 95, 112); — die Entfärbung der durch Digestion grüner Pflanzenblätter mit Weingeist erhaltenen grünen Tinctur (welche nach GROTTHUSS im blaugrünen Strahl des Spectrums ihre Farbe am längsten behält); — die Entfärbung des gelben Lein-, Sadebaum- und Krausemünz-Oels, und die gelbe Färbung des blauen Chamillen- und des farblosen Terpenthin-Oels; — dessgleichen die grüne Färbung des gelben Guajaks, wenn es gepulvert, oder, mittelst einer Lösung in Weingeist über Papier verbreitet, in einem Sauerstoffgas oder Luft haltenden Glase dem farblosen oder violetten Lichte dargeboten oder stark erwärmt wird, während das concentrirte rothe Licht wieder die gelbe Farbe zurückruft. WOLLASTON (*Gilb.* 39, 291).

n. Die blaue Auflösung des Iodstärkmehls in Wasser wird durch das farblose Licht und durch den gelben und grünen Strahl des Spectrums unter Erzeugung von Hydriodsäure ganz entfärbt (im Brennpuncte eines Hohlspiegels in wenigen Minuten), durch den rothen und blauen nur schwach und durch den violetten gar nicht, so dass dieser umgekehrt die entfärbende Wirkung des Tageslichts aufhebt. GROTTHUSS.

o. Lebende grüne Pflanzentheile zerlegen bei Einwirkung des Lichts die Kohlensäure, entwickeln aus ihr Sauerstoffgas und behalten den Kohlenstoff, der in organische Verbindungen tritt, zurück. Auch hier ist das violette Licht unter den gefärbten am wirksamsten, während die Pflanzen unter gelbem Glase blasser werden. SENEBIER, TESSIER. Das Mond- und Kerzen-Licht scheint nach TESSIER und VASALLI ebenfalls einige Wirkung zu äufsern.

C. *Trennungen, durch das Licht bewirkt.*

a. Salze, die Krystallwasser halten, verlieren dasselbe in der Sonne, und zwar weit schneller hinter blauem Glase, als hinter rothem. A. VOGEL.

b. Concentrirte Salpetersäure zersetzt sich am Licht (so wie durch Glühhitze) zum Theil in Sauerstoffgas und in Untersalpetersäure, SCHEELE; und zwar findet dieses nach SEEBECK hinter weifsem und blauem, nicht hinter gelbrothem Glase statt.

c. Viele Metalloxyde entwickeln am Lichte allen Sauerstoff, oder einen Theil desselben, oder zerfallen in Metall und in eine höhere Oxydationsstufe. So zerfällt braunes Bleioxyd in Sauerstoffgas und rothes Oxyd (dieses färbt sich bei längerer Einwirkung des Lichts schmutziger; der Grund dieser Erscheinung bleibt noch zu erforschen); — Quecksilberoxydul zerfällt in Quecksilber und rothes Oxyd; — Quecksilberoxyd unter Wasser hinter farblosem oder blauem, nicht hinter rothem Glase nach SEEBECK in Quecksilber, Quecksilberoxydul und Sauerstoffgas; — (das trockne Quecksilberoxyd verliert in 4 Monaten unter farblosem Glase 0,9, unter violettem 0,5, unter grünem 0,2 und unter rothem 0,1 Proc. Sauerstoff und färbt sich grau, am stärksten unter farblosem, kaum

merklich unter rothem Glase DULK) — Silberoxyd in Silber und Sauerstoffgas; — kohlensaures Silberoxyd in Silber, Sauerstoffgas und kohlensaures Gas; — (pyrophosphorsaures Silberoxyd schwärzt sich im Lichte SUCCOW); — Goldoxyd in Gold und Sauerstoffgas. SCHEELE. — In Wasser gelöste Mangansäure setzt im Sonnenlicht langsam Manganhyperoxyd ab unter Freiwerden von Sauerstoffgas. FROMHERZ.

d. In Wasser gelöstes Einfach-Chlorquecksilber zersetzt sich im Sonnenlichte in Halbchlorquecksilber, Salzsäure und Sauerstoffgas. BOULLAY. — In Wasser gelöstes Dreifach-Chlorgold setzt im Sonnenlichte Goldflittern ab. SCHEELE.

e. Das weifse Chlorsilber, wie es durch Fällung des salpetersauren Silberoxydes mit Salzsäure oder einem salzsauren Salz erhalten wird, färbt sich am Sonnen- und Tages-Licht erst violett, dann schwarz, indem es einen Theil seines Chlors entwickelt. — Es färbt sich in dem durch eine starke Linse concentrirten Mondlicht nach VASALLI, nicht nach GAY-LUSSAC (*Ann. Chim. Phys.* 19, 215). — Es färbt sich in dem Lichte, welches ein Kalkcylinder verbreitet, auf welchen die durch Sauerstoffgas angefachte Weingeistflamme geblasen wird. DRUMMOND (*Pogg.* 9, 172; auch *Schw.* 48, 434). — Es schwärzt sich im Lichte der Form eines mit Kooks gespeisten Hoheisenofens. MALLET (*Phil. Mag J.* 14, 475). — Es färbt sich nicht in sehr lebhaftem, durch Verbrennen von ölbildendem Gase erzeugtem, Lichte. BRANDE (*Ann. Chim. Phys.* 19, 205).

Das Chlorsilber, in Papier fein vertheilt niedergeschlagen, ist für die Wirkung des Lichts besonders empfindlich:

DAGUERRE's Chlorsilber-Papier: Man tränkt schwach oder nicht geleimtes Papier durch Eintauchen oder mittelst einer Pinselbürste mit Salznaphtha, die durch längeres Stehen etwas sauer geworden ist, trocknet es bei gewöhnlicher oder wenig erhöhter Temperatur, taucht es in eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd oder übergiefst es damit, trocknet es im Dunkeln bei sehr gelinder Wärme, da es, so lange es noch feucht ist, schon durch die Wärmestrahlen nicht glühender Körper verdunkelt wird, und bewahrt es, um Licht und Luft abzuhalten, fest eingepresst in der Mappe. Das Papier färbt sich am Tageslicht äufserst rasch; mit dem Alter verliert es seine Empfindlichkeit. Je nach der Sorte Papier und je nachdem man Salznaphtha oder eine andere Chlor haltige Flüssigkeit anwendet, zeigen die durch das Licht bewirkten Farben verschiedene Töne. Dieses Papier schwärzt sich im Lichte der Lampe von LOCATELLI mit 2 Dochten langsam und schwach; noch schwächer durch die Strahlen eines heifsen nicht glühenden Eisens, wofern diese nicht durch eine Glasscheibe fallen; nicht durch die Strahlen eines mit kochendem Wasser gefüllten Gefäfses und nicht durch wiederholte elektrische Schläge. BIOT.

TALBOTS Chlorsilber-Papier: Man taucht gutes Schreibpapier in Kochsalzlösung, wischt es trocken, um das Kochsalz gleichförmig zu vertheilen, bestreicht es auf einer Seite mit salpetersaurer Silberoxydlösung, und trocknet es am Feuer. Das Papier verliert in einigen Wochen seine Empfindlichkeit, die es durch nochmaliges Ueberziehen mit salpetersaurem Silberoxyd, und in noch höherem Grade durch wiederholtes abwechselndes Eintauchen in Kochsalzlösung, Befeuchten mit Silberlösung und Trocknen wieder erhält. Hat man auf einem solchen Papier ein Lichtbild hervorgebracht, so wäscht man es sogleich mit einer Lösung von Kochsalz oder Iodkalium, damit sich hinterher nicht auch das übrige Papier schwärze.

Papier nach einander in die Lösung von Chlorbaryum und von salpetersaurem Silberoxyd getaucht, ist sehr empfindlich, und färbt sich in fünf Minuten in einer stärkern Flamme des Gaslichts. HUNT.

Lässt man bei bedecktem Himmel das Licht theils frei, theils durch Scheiben verschiedener farbloser Körper auf das DAGUERRE'sche Papier

fallen, so zeigt es sich, dass die Schwärzung am wenigsten geschwächt wird, wenn die Scheibe aus Gyps (Fraueneis) besteht, hierauf folgt Bergkrystall, dann weifses, dann blaues Glas, dann Thierleim (Glaspapier). BIOT.

Fällt das Sonnenlicht durch Glaskasten, welche verschiedene farblose Flüssigkeiten enthalten, auf Chlorsilberpapier, so zeigt sich die schwärzende Wirkung beschleunigt, wenn der Glaskasten Wasser statt Luft enthält, dagegen bei andern Flüssigkeiten theils erlangsamt, theils nicht verändert. Setzt man die erlangsamende Wirkung der Luft = 1, so ist die des Wassers 0,7645, der Salzsäure von 1,1907 spec. Gew. 1,2344, der Salpetersäure von 1,335 spec. Gew. 1,4872, des Schwefelkohlenstoffs 1,4964, des Copaiva-Oels 1,7044, des Terpenthinöls 1,7644, des Hydrobenzoyls 2,0034, des Citronenöls 2,8258, des Rosmarinöls 3,0172, des Lavendelöls 3,1405 und des Kreosot's 3,9597. Ohne Wirkung sind: Eisessig, Holzgeist, essigsaures Methylen, benzoesaures Methylen, absoluter Weingeist, Aether, Kleenaphtha, Essignaphtha, Aceton, Oel des ölbildenden Gases und Chlorbenzoyl. MALAGUTI.

Von den hier untersuchten Stoffen lassen folgende die chemischen Strahlen am besten hindurch: Luft und andere farblose Gase, so wie der durchsichtige Wasserdampf, Wasser, Weingeist und Aether. — Hierauf folgen: 2) Vitriolöl, Salpetersäure, Salpeter, kohlensaures Natron, Doppelspath, engl. Tafelglas, wässrige Blausäure und Campher. — 3) Dampf des Iods und der Untersalpetersäure, Alaun, rother Flussspath, Kronglas, Flintglas, französisches und deutsches Tafelglas, Glimmer und arabisch Gummi. — 4) Anderes Tafel-, Flint- und Kron-Glas, grüner Flussspath, Kreosot, Anis-, Kümmel-, Pfeffermünz-, Lavendel-, Rosmarin-, Sadebaum- und Nelken-Oel, canadischer Balsam und Bernstein. — 5) Am wenigsten chemische Strahlen lassen hindurch: Grünes Bouteillenglas, Chlorgas, Chloroxydgas, Bromdampf, tropfbares Brom und schwach angeräuchertes Glas. HUNT.

Von allen Strahlen des *Spectrums* wirkt der violette am stärksten schwärzend. SCHEELE (*Von der Luft und dem Feuer* 72). Mit Chlorsilber überzogenes Papier wird, dem Lichtspectrum ausgesetzt, über dem violetten Strahl und im violetten röthlichbraun, im blauen blau oder blaugrau, im gelben sehr schwach gelb oder gar nicht gefärbt, im rothen röthlich, aufser dem rothen Strahl schwach röthlich, und zwar fällt bei Flintglasprismen, bei welchen sich die gröfste erwärmende Kraft aufserhalb des rothen Strahls zeigt, auch die Röthung ganz aufserhalb desselben. SEEBECK. Am Tageslicht grau gewordenes Chlorsilber wird im rothen Strahl nach längerer Zeit blässer und röthlich; in dem Roth, welches durch das Zusammentreten von Violett und Roth zweier Spectra gebildet wird, färbt sich das Chlorsilber schön kermesinroth. SEEBECK. — Das Spectrum von Grün bis Roth, durch eine Linse vereinigt, gibt einen blendenden Focus, der selbst in 2 Stunden das Chlorsilber nicht schwärzt. BÉRARD.

Auch noch aufserhalb des violetten Strahles zeigt das Spectrum chemische Wirkungen, wie RITTER entdeckte und WOLLASTON bestätigte. Nach BÉRARD zeigt der äufserste Rand des Violett die stärkste chemische Wirkung. Dass dieses jedoch je nach der Natur des Prismas wechselt, zeigen folgende Versuche.

Lässt man das Sonnenlicht mittelst des Heliostats durch Prismen von verschiedener Natur auf Papier fallen, welches mit Gummilösung befeuchtet, und mit gepulvertem Chlorsilber besiebt ist, so tritt je nach der Natur der Prismen die Schwärzung in verschiedener Schnelligkeit, Stärke und Ausdehnung ein, und das Maximum der Schwärzung zeigt sich an verschiedenen Stellen des Spectrums.

Hb. bedeutet Hellblau, Bl. Blau, V. Violett, R. Rand des Violett, D. dunkler Raum jenseits des Violett, Gz. Gränze.

A. Materie des Prismas. — B. Zeit der anfangenden Schwärzung. — C. Stärke der Schwärzung. — D. Ausdehnung der Schwärzung in Linien. — E. Gränzen der Schwärzung. — F. Punct, der die stärkste Schwärzung zeigt.

A	B	C	D	E		F
			Lin.	von	bis	
Weingeist	sogleich			Hb.	— 4 Lin. in D.	V, $\frac{1}{4}$ von Bl.
Terpentinöl	13 Min.			3 Lin. in Bl.	— $1\frac{1}{2}$ - in D.	V, $\frac{1}{3}$ von Bl.
Wasser	$\frac{1}{4}$ —	s. stark	13	2 - in Bl.	— $1\frac{3}{4}$ - in D.	V, Mitte
Mandelöl	$2\frac{2}{3}$ —	s. schwach	12	Gz. von Bl.	— 2 - in D.	V, Mitte
Kupfervitriollös.	$\frac{1}{2}$ —	s. stark	$12\frac{1}{2}$	$1\frac{1}{2}$ Lin. in Bl.	— 1 - in D.	V, $\frac{1}{3}$ von R.
Ord. bläulich. Glas	$\frac{1}{2}$ —	mittelmäfs.	$19\frac{1}{2}$	2 - in Bl.	— 2 - in D.	V, nahe an R.
Bleizuckerlösung	3 —		14	Gz. von Bl.	— 4 - in D.	R
Anisöl	1 —	schwach	36	Gz. von Bl.	— weit in D.	R
Kronglas	$1\frac{1}{2}$ —		18	Gz. von Bl.	— 4 Lin. in D.	R
Flintglas	$2\frac{1}{3}$ —	schwach	42	V, Mitte	— 31 - in D.	in D, 3 Lin. von R.
Cassiaöl	12 —	s. schwach	84	Gz. v. Gelb	— 36 - in D.	in D, 23 Lin. von R.

Hiernach hängt das Maximum der Schwärzung weder von der Dichtigkeit des brechenden Mittels ab, noch von seiner brechenden, noch von seiner Farben zerstreuenden Kraft. Hessler.

Chlorsilber schwärzt sich unter violetten, blauen und blaugrünen Gläsern; unter gelbgrünen und gelben bleibt es fast unverändert; unter gelbrothen wird es nach längerer Zeit nur schwach röthlich; durch Licht geschwärztes Chlorsilber wird unter gelbrothem Glase bald heller und schmutziggelb oder röthlich. Seebeck.

Chlorsilberpapier färbt sich nicht im Sonnenlicht, welches durch folgende gelbe Flüssigkeiten fällt, auch wenn es durch die Linse concentrirt wird: Lösung von einfach chromsaurem Kali, von Fünffach-Schwefel-Ammonium, von Fünffach-Schwefel-Calcium, von Anderthalb-Chloreisen, von Dreifach-Chlorgold, oder von Zweifach-Chlorplatin; ferner gelbe Pflanzenaufgüsse. Unter einer Lösung des zweifach-chromsauren Kalis wird es erst in 5 Tagen blass gelbgrün; unter der des rothen Cyan-Eisen-Kaliums färbt es sich ziegelroth und unter der des Kupferoxyd-Ammoniaks grünbraun. Draper (*Phil. Mag. J.* 16, 81).

Je nach der Natur des salzsauren Salzes, mit dessen Auflösung das Papier getränkt wurde, das nachher in Silberauflösung getaucht wird, erhält das Chlorsilber unter verschieden gefärbten Gläsern verschiedene Färbungen:

unter	blauem	grünem	gelbem	rothem Glas:
Salmiak	olivenbraun	blassbraun	braun	dunkelorange
Chlorkalium	hellpurpurn	himmelblau	hellviolett	roth
Chlornatrium	purpurn	blau	violett	rothbraun
Chlorbaryum	purpurn	lila	rothbraun	blassroth
Chlorcalcium	reichviolett	blassblau	blau	röthlich
Chlormangan	reichbraun	röthlich	blassrosa	gelb
Einfach-Chloreisen	roth	farblos	blassroth	bleifarbig
Anderthalb-Chloreisen	blau	gelblich	strohfarben	gelbgrün

Das durch Chlorgas fallende Licht färbt das mit Chlorbaryum bereitete Papier gelb, und das durch den Dampf der Untersalpetersäure fallende roth. Das durch Bromdampf fallende Licht färbt nicht das mit Salmiak bereitete Papier. Hunt.

Sind dergleichen Papiere durch das farblose Sonnenlicht geschwärzt, so erhalten sie, demselben unter gefärbten Gläsern mehrere Tage dargeboten, folgende Farben:

	Durch das farblose Licht erzeugte Färbung	Unter blauem	grünem	gelbem	rothem Glase.
Salmiak	rothbraun	olivengrün	dunkelgrün	schmutziggelb	roth
Chlorbaryum	dunkelbraun	dunkelbraun	schmutzig	grünbraun	roth
Wässr. Chlor	reichbraun	blauschwarz	dunkler	dunkler	düsterroth
Wässr. Chlor und Kali	grünbraun	schwarzbraun	dunkler	bläulich	geröthet

Bei längerem Aussetzen treten noch andere Farbenänderungen ein. HUNT.

Das Bromsilber und Iodsilber verhalten sich am Lichte dem Chlorsilber ähnlich.

Iodsilber, aus salpetersaurem Silberoxyd durch Iod-Kalium gefällt, gewaschen und getrocknet, schwärzt sich langsam im Licht, bleibt im Dunkeln schwarz, wenn es trocken ist; wird aber, wenn es befeuchtet ist, im Dunkeln wieder gelb. HUNT.

Bromsilberpapier von DAGUERRE: Man bestreicht das Papier erst mit Silberlösung, dann mit Bromkaliumlösung, dann mit Silberlösung, und trocknet es nach jedesmaligem Bestreichen. Dieses Papier ist unempfindlich gegen die Wärme und sehr empfindlich gegen das Licht, in dem es sich erst blaugrün, dann olivengrün, dann fast schwarz färbt.

Iodsilberpapier von HUNT: Man tränkt das Papier zuerst mit einer Lösung von 1 Theil Iodkalium in 48 Theil Wasser, dann mit einer Lösung von 1 Theil salpetersaurem Silberoxyd in 58 Theil Wasser. Das Papier ist sehr empfindlich. Es färbt sich im farblosen Lichte braun, unter wässrigem Kupferoxydammoniak reich hellblau, unter wässrigem essigsauren Kupferoxyd braun, unter wässrigem Anderthalb-Chloreisen grün und unter der Lösung des Karmins in wässrigem Ammoniak braunroth. HUNT.

Daguerrotyp. Man polirt eine silberplattirte Kupferplatte sorgfältig mit Bimsstein, verdünnter Salpetersäure und Baumwolle, und bringt sie in einem Kasten bei gewöhnlicher Temperatur über Iod, bis dessen Dämpfe sie mit einer gelben Schicht von Iodsilber bedeckt haben. Hierauf bringt man sie einige Minuten in die Camera obscura, welche das erleuchtete Bild eines Gegenstandes auf die Platte fallen lässt. (Das hier auffallende Licht entwickelt wahrscheinlich aus dem Iodsilber Iod und macht Silber frei, an den Stellen am meisten, auf welche es mit der gröſsten Intensität wirkt). Die Platte, an welcher keine Veränderung wahrzunehmen ist, wird nun in einem dunkeln bedeckten Kasten unter einem Winkel von 45° über ein auf 75° C. erhitztes Quecksilber haltendes Gefäſs aufgestellt, bis sich die gewünschte Schattirung eingestellt hat. (Das in Dämpfen aufsteigende Quecksilber adhärirt nicht an der mit unzersetztem Iodsilber bedeckten Fläche, sondern bloſs an dem durch die Lichtwirkung freigemachten Silber, mit dem es ein Amalgam in Tröpfchen von ungefähr $\frac{1}{800}$ Millimeter Durchmesser bildet). Endlich wird die Platte unter eine Auflösung von unterschwefligsaurem Natron gebracht, dann mit heiſsem Wasser gewaschen und getrocknet. DAGUERRE. (Das unterschwefligsaure Natron löst alles Iodsilber auf; an den Stellen, auf welche in der Camera obscura das Licht nicht eingewirkt hatte, bleibt daher reines polirtes Silber, welches beim richtigen Auffallen des Lichts dunkel erscheint, an den übrigen, je nach der Stärke der Lichtwirkung eine verschiedene Menge von Amalgamkügelchen, welche durch ihre gröſsere Helligkeit den Contrast der Zeichnung her-

vorbringen). — Ueberklebt man eine wie oben polirte Silberplatte theilweise mit Papier, und setzt sie den Quecksilberdämpfen aus, so zeigt sich nach Hinwegnahme des Papiers derselbe Contrast. Fyfe. — Bringt man die iodirte Platte mit verschieden farbigen Glasscheiben bedeckt in die Camera obscura, so erhält man bei blauem Glas eine vollständige Zeichnung, bei gelbem eine erträgliche, bei grünem und rothem gar keine. Wie blaues Glas wirkt Kupferoxydammoniak; wie gelbes: Anderthalb-Chloreisen; wie grünes: essigsaures Kupferoxyd; dagegen gibt die rothe Lösung des Karmins in Ammoniak eine schwache Zeichnung, bei der das Quecksilber eine röthliche Färbung zeigt. Hunt. — Statt des langweiligen Polirens der Platte mit Salpetersäure und Bimsstein kann man sie auch mit einer wässrigen Lösung von Iodkalium, die etwas überschüssiges Iod enthält, gelinde reiben, bis alle Theile gleich angegriffen sind, dann dem Lichte einige Minuten aussetzen und mit trockner Baumwolle poliren. Hunt. — Setzt man die Platte statt den Dämpfen des reinen Iods denen des Chloriods, Bromiods u. s. w. aus, so bedarf sie in der Camera obscura einer Beleuchtung von nur wenigen Secunden, und eignet sich daher zum Porträtiren. Berres. — Um deutlichere Schattirung zu erhalten, verbreitet Fizeau auf der nach Daguerre's Methode vollendeten Platte eine Auflösung von 1 Th. Chlorgold und 3 Th. unterschwefligsaurem Natron in 1000 Th. Wasser und erhitzt sie gelinde 1 — 2 Minuten. Das sich auf das Silber niederschlagende Gold ertheilt ihm ein dunkleres Schwarz; das sich mit dem Quecksilber verbindende macht dieses fester, dauerhafter.

Man kann annehmen, das Sonnenlicht bestehe aus 3 Arten von Strahlen, den *wärmenden,* den *erhellenden farbigen* und den *chemischen,* von welchen die ersteren die am wenigsten, die letztern die am stärksten brechbaren sind. Hiernach liefert das durch das Prisma gebrochene Sonnenlicht 3 Spectra: In der Mitte das *Licht-* und *Farbe-Spectrum,* auf der einen Seite das *Wärmespectrum* mit seinem Maximum in der Gegend des Roth, auf der andern Seite das *chemische Spectrum* mit seinem Maximum in der Gegend des Violett. Die Strahlen von Grün bis Roth zeigen insofern noch einige chemische Wirkung, als sie dem Chlorsilber eine wiewohl hellere Färbung ertheilen; aber andererseits scheinen sie eine den chemischen Strahlen entgegengesetzte Wirkung hervorzubringen, da sie das durch farbloses Licht geschwärzte Chlorsilber wider hell färben und bestrahlte Lichtmagnete sogleich auslöschen s. u. — Die Angabe von Grotthuss, dass das blaue Iodstärkmehl am schnellsten durch das gelbe und grüne Licht, und das in Weingeist gelöste blutrothe schwefelblausaure Eisenoxyd am schnellsten durch das blaue und grüne Licht entfärbt werde (woraus er den Schluss zieht, ein farbiger Lichtstrahl entfärbe vorzüglich Materien von entgegengesetzter Farbe, und suche in denselben seine eigene oder eine ähnliche hervorzurufen) verdient, da sie mit den übrigen Erfahrungen im Widerspruch steht, nochmals geprüft zu werden. Dasselbe gilt von H. Davy's Behauptung (dessen *Elem.* 1, 187), nach welcher der rothe Strahl auf ein Gemenge von Chlorgas und Wasserstoffgas und auf feuchtes Bleihyperoxyd am kräftigsten wirken soll.

Da die chemischen Lichtstrahlen häufig die Trennung des Sauerstoffes von Metallen bewirken, so hat man sie *desoxydirende,* und die gegen den rothen Theil des Spectrums hinliegenden Strahlen *oxydirende* genannt; jedoch mit Unrecht, da die chemischen Strahlen auch Verbindungen des Sauerstoffes mit Guajak und Farbstoffen, des Chlors mit Wasserstoff u. s. w. hervorbringen.

Manche der durch das Licht bewirkten Veränderungen lassen sich auch durch schwache Temperaturerhöhung hervorbringen, wie das Verwittern der Salze; andere durch Siedhitze, wie die Zersetzung der meisten in Weingeist oder Aether gelösten Metallsalze (das in Weingeist gelöste schwefelblausaure Eisenoxyd wird jedoch nach GROTTHUSS durch Siedhitze nur sehr wenig entfärbt); noch andere durch eine Temperatur von 150 bis 200°, wie die Verbindung des Chlors mit Wasserstoff, und das Bleichen der gefärbten Zeuge in der Luft; und noch andere in der Glühhitze, wo also schon Licht mitwirken kann, wie die Erzeugung des Phosphoroxydes. Aber in manchen Fällen kann eine höhere Temperatur das Licht durchaus nicht vertreten. Chlorsilber schwärzt sich selbst in der Glühhitze nicht, wo es schmilzt und verdampft; lebende grüne Pflanzentheile entwickeln im Dunkeln aus der Kohlensäure bei keiner Temperatur Sauerstoffgas. Auch ist zu beachten, dass gerade die kälteren Strahlen des Spectrums die chemische Wirkung zeigen, nicht die wärmeren. Daher ist es nur in wenigen Fällen zulässig, mit RUMFORD und GAY-LUSSAC u. THENARD die chemischen Wirkungen des Lichts aus der Temperaturerhöhung zu erklären, die es beim Auffallen auf die Körper hervorbringt.

2. Entwicklung des Lichts aus wägbaren Stoffen.

Die Lichtentwicklung ist entweder lebhaft und mit starker Wärmeentwicklung verbunden, *Feuerentwicklung;* oder sie ist schwach, mit geringer oder gar keiner Wärmeentwicklung verbunden, *Phosphorescenz, Leuchten.*

A. Lichtentwicklung durch chemische Wirkung der wägbaren Stoffe aufeinander.

a. Lichtentwicklung als Folge einer erwiesenen chemischen Vereinigung.

Viele Stoffe entwickeln, wenn sie gröfsere Affinität gegen einander besitzen, daher (nach dem Gesetz 2, a, S. 140) vorzüglich die einfachen, im Augenblick ihrer Vereinigung Licht und Wärme. Derjenige einfache Stoff, welcher am allgemeinsten bei seiner Verbindung mit den übrigen, sowohl metallischen, als nicht metallischen Stoffen Licht und Wärme entwickelt, ist der Sauerstoff, und der Act seiner Verbindung mit andern Stoffen wird vorzüglich *Verbrennung* genannt. Der nach dem Sauerstoff am meisten bei seiner Verbindung mit den übrigen Stoffen Licht entwickelnde Körper ist das Chlor; ihm folgt das Brom und Iod: diesen Se-

ten, Schwefel und Phosphor. — Nur wenige zusammengesetzte Körper zeigen bei ihrer Vereinigung Lichtentwicklung. — Kalihydrat oder Natronhydrat mit Schwefel-, Salpeter-, Salz- oder concentrirter Essig-Säure, die man auftröpfelt; Baryt oder Kalk mit Wasser, oder einer der genannten Säuren; Bittererde mit Schwefel- oder Salpeter-Säure. HEINRICH.

Das Licht war entweder schon in dem einen oder dem andern der sich vereinigenden Körper, oder in beiden zugleich gebildet vorhanden, und es wird nur abgeschieden, oder es wird erst bei der Vereinigung der beiden wägbaren Stoffe aus unwägbaren Bestandtheilen, die sie enthielten, zusammengesetzt, wo es am wahrscheinlichsten ist, anzunehmen, der Sauerstoff, das Chlor, u. s. w. gebe hierzu die eine, die Metalle u. s. w. die entgegengesetzte Elektricität her. S. *Wärmeentwicklung* im Capitel *Wärme* und *Verbrennung* im Capitel *Sauerstoff*.

b. Lichtentwicklung als Folge einer wahrscheinlichen chemischen Vereinigung.

a. Phosphorescenz lebender organischer Körper.

I. Leuchten lebender Thiere.

Das Leuchten dieser Thiere scheint darin zu bestehen, dass sie eine eigenthümliche, meist flüssige, Materie ausscheiden, welche Phosphor oder eine andere, sich bei der gewöhnlichen Temperatur mit dem Sauerstoff der Luft oder des lufthaltigen Wassers unter schwacher Lichtentwicklung vereinigende Materie enthält. Es scheint nicht bloſs von dem Leben des Thiers die Abscheidung dieser Flüssigkeit abzuhängen, sondern auch von seinem Willen, ob dieselbe, zum Theil mittelst des Athmungsprocesses, mit dem Sauerstoff in Berührung treten, und so Lichtentwicklung hervorbringen solle oder nicht. Dies ist auch SPALLANZANI's, HEINRICH's, TREVIRANUS's und TILESIUS's Ansicht, während CARRADORI und MACARTNEY dies Leuchten als eine Folge des Lebensacts ansehen, und annehmen, das verstärkte Leuchten im Sauerstoffgas rühre von verstärkter Lebensthätigkeit, das geschwächte Leuchten in verschiedenen andern Medien von verminderter Lebensthätigkeit her; allein da die von den lebenden Thieren getrennte Flüssigkeit zu leuchten fortfährt, und die Thiere oft noch nach dem Tode leuchten, so kann der Lebensact nicht die *unmittelbare* Ursache des Leuchtens sein.

Die während ihres Lebens phosphorescirenden Thiere sind sämmtlich aus den niedern Classen, vorzüglich Insecten und Würmer.

Amphibien: Die frischen Eier von *Lacerta agilis*, HEINRICH, und einiger Schlangen, LANDGREBE.

Fische: Eine besondere Art von *Leptocephalus*. Auch Fischleich scheint bisweilen zu leuchten. LANDGREBE.

Insecten. 1. Coleopteren: Elater noctilucus, ignitus, Lampadion, retrospiciens, lucidulus, nictitans, Lucernula, Speculator, Janus, pyrophanus, luminosus, lucens, exstinctus, Cucujus, Lucifer, u. *phosphoreus; Lampyris noctiluca, splendidula, italica* u. *hemiptera* (diese nach ILLIGER nicht leuchtend); *Pausus sphaerocerus; Scarabaeus phosphoreus* (?) LUCE (*J. Phys.* 44, 300); *Buprestis ocellata.*

2. Orthopteren: Acheta Gryllotalpa.

3 Hemipteren: Fulgora laternaria (von welcher MARTIUS u. SPIX das Leuchten bezweifeln) u. *candelaria.*

4. Dipteren: Culex pipiens. HABLITZL (*Neue nordische Beiträge* 4, 396).

5. Myriapoden: Scolopendra electrica, phosphorea u. *morsitans; Julus.*

6. Arachniden: Phalangium.

7. Crustaceen: Viele *Squillae; Cancer fulgens, macrourus* und andere; *Gammarus Pulex* (nur bisweilen), *caudisetus, longicornis, truncatus, circinnatus, heteroclitus* u. *crassimanus; Oniscus fulgens; Cyclops exiliens; Amymone* und *Nauplius* (die Jungen von *Cyclops*); *Monoculus.*

8. Annularien: Nereis noctiluca, phosphorans, cirrigera, mucronata, radiata und andere; *Spirographis Spallanzanii; Lumbricus terrestris, simplicissimus* u. *Hirticauda; Planaria retusa; Branchiurus quadripes.*

9. Mollusken: Pholas Dactylus; alle Arten von *Salpa* (oder *Biphora*), wie *pinnata, affinis, zonaria, vaginata, bicornis, cornuta, venosa,* und von *Pyrosoma*, namentlich *Pyrosoma atlanticum* oder *Telephorus australis.*

Zoophyten. 1. Radiarien: Asterias noctiluca; Ophiura phosphorea.

2. Akalephen: Sehr viele Arten von *Medusa*, wie *pelagica, pellucens* (diese 2 Arten vielleicht identisch), *scintillans, simplex, lucida, hemisphaerica, ovata, tuberculata, panopyra, noctiluca, aurita; Aurelia*-Arten; sehr viele Arten von *Beroë*, wie *fulgens, Pileus, globosa, Brasiliensis, micans, flava; Physalia Arethusa* u. *glauca;* mehrere Arten von *Physsophora*, nebst *Rhizophysa* und *Stephanomia.*

3. Polypen: Sertularia neritina u. *volubilis* (*Qn. J. of Sc. N. S.* 4, 383); *Pennatula phosphorea, grisea* und alle übrige; *Veretillum Cynomorium*, nach LEUCKART; *Isis; Gorgonia; Alcyonium exos*, nach LEUCKART; *Spongia.*

4. Infusorien: Leucophra echinoides; Trichoda triangularis, granulosa, Clava u. *echinoides; Gleba Pseudohippus, crispa, crystallina, deformis, Conus* u. *spiralis; Vorticella; Cercaria; Vibrio; Volvox.*

Die Eier der *Lacerta agilis* und einiger Schlangen leuchten schön grün, um so lebhafter, je frischer. In mäſsig feuchte Erde eingegraben leuchten sie wochenlang fort; in der Luft hören sie durch Eintrocknen bald zu leuchten auf. LANDGREBE. Nicht leuchtende Eier werden durch Schütteln leuchtend. GRÜNDLER (*Naturforscher* 3, 28).

Bei *Elater* zeigen sich zu beiden Seiten des Rückenschildes 2 länglichrunde leuchtende Stellen. Diese sind Drüsen, welche eine gelbe Masse enthalten, und zu welchen das Thier mittelst, von den Lungengefäſsen entspringender, Aeste viel, wenig oder keine Luft gelangen lassen kann, womit stärkere, schwächere oder keine Lichtentwicklung gegeben ist. Sogar an der Nadel leuchtet dieses Thier noch 6 bis 8 Tage. SPIX. Vgl. ILLIGER (*Mag. d. Ges. naturf. Freunde zu Berlin.* 1807, 141).

Das Weibchen von *Lampyris noctiluca* u. *splendidula* (das Leucht

würmchen), dessen Unterleib in 6 Segmente getheilt ist, leuchtet am unteren Theile der 3 letzten Bauchringe, welche sich durch eine gelblich- oder grünlich-weifse Farbe von den braungefärbten Theilen des übrigen Körpers unterscheiden. Innerhalb dieser 3 letzten Ringe befindet sich das Leuchtende als eine gelblichweifse durchscheinende, aus verästeten Fasern und organisch gebauten Körnern bestehende Materie, die schwerer als Wasser ist, beim Trocknen gelb und undurchsichtig wird, und deren Hauptmasse die chemischen Verhältnisse des löslichen Eiweifsstoffs zeigt. (Nach Heinrich kann man aus dem Thiere eine klebrige leuchtende Materie auspressen, welche auch dem Wasser oder dem Oele die Eigenschaft zu leuchten ertheilt; nach Macartney leuchtet diese Substanz nicht mehr, so wie sie vom Thiere getrennt ist; wogegen der die leuchtende Substanz enthaltende Beutel, vom Thiere getrennt, in der Luft mehrere Stunden, im Wasser 48 Stunden leuchtet). Das Leuchten des Thiers beginnt um 7 — 8 Uhr Abends und hört beim Sonnenaufgang auf. (Das Thermometer steigt nach Macatney in Berührung mit den leuchtenden Käfern, aber nicht in Berührung mit den abgetrennten leuchtenden Theilen des Schwanzes). Auf das Leuchten des Insectes hat keinen Einfluss: Mangel an Nahrung, Gewitter, Donner, Kerzenlicht. Es wird verstärkt durch widerholtes schwaches Stofsen, und ist während der Bewegung des Thiers am lebhaftesten. Auf einige Zeit wird es unterbrochen durch Schlaf, durch Geräusch, stärkeres Stofsen oder Erkälten bis zu + 12° C., und zwar hört das Leuchten von vornen nach hinten zu auf, wobei oft 2 Puncte am hintersten Ringe zu leuchten fortfahren. Die leuchtende Materie, unter Wasser aufbewahrt, leuchtet 2 bis 3 Tage fort. — Bringt man ein lebendes Würmchen in Wasser von 14° C. und erwärmt dieses, so fängt es bei 27° zu leuchten an, leuchtet bei 41° am lebhaftesten; leuchtet noch bei einer höhern Temperatur, bei welcher es bereits crepirt ist, und verlischt für immer bei 57 bis 62°. Erhält man die Temperatur des Wassers bei 35°, so leuchtet das Thier noch lange nach seinem Tode fort, erlischt aber allmälig, wenn das Wasser bis zu 25° abgekühlt wird. Beim Erwärmen ohne Wasser zeigt sich dasselbe, nur hört das Leuchten eher auf wegen Austrocknens der leuchtenden Materie. Todte, noch nicht trockne Würmchen fangen in Wasser von 44° wieder zu leuchten an, und fahren dann nach dem Erkalten des Wassers oft noch 2 bis 3 Tage zu leuchten fort. Durch Erkälten auf 0° getödtete Thiere fangen bei 31° wieder zu leuchten an. Schneidet man einem Würmchen, welches von selbst leuchtet, den Kopf oder die leuchtenden Ringe ab, so verlischt deren Licht nach 5 Minuten, kömmt aber nach einigen Minuten in schwächerem Grade wieder, 2 bis 3 Tage anhaltend, durch Erwärmen, so oft man will, zu verstärken. Auch das Leuchten der herausgenommenen leuchtenden Materie lässt sich durch mäfsiges Erwärmen verstärken und durch eine Hitze von 53° zerstören, worauf sie geronnenem Eiweifs gleicht. — Ein von einer Elektrisirmaschine durch das Thier geleiteter elektrischer Strom oder wiederholte elektrische Schläge veranlassen kein Leuchten. Bringt man dagegen das in wenig Wasser befindliche Thier mittelst zweier Drähte in den Kreis der Volta'schen Säule, so leuchtet es augenblicklich, so lange die Verbindung dauert, beim jedesmaligen Oeffnen der Kette erlöschend, obgleich das das Thier umgebende Wasser eine Temperaturerhöhung von nur ½° zeigt. Eben so verhalten sich gegen die Volta'sche Säule die geköpften Lampyren, die 3 letzten Ringe und die herausgenommene leuchtende Materie, wenn sie nicht mehr von selbst leuchten. — Im luftleeren Raume leuchtet weder das Thier, noch die leuchtende Materie, selbst bei der günstigsten Temperatur oder bei Einwirkung der Volta'schen Säule; so wie Luft hinzutritt, so stellt sich das Leuchten wieder ein. Auch unter Oel hört das Leuchten der leuchtenden Materie auf, wahrscheinlich wegen gehinderten Luftzutritts. Im Sauerstoffgas und Stickoxydulgas scheint das Würmchen etwas lebhafter zu leuchten, als in der gemeinen Luft. (Das lebhaftere Leuchten im Sauerstoffgas bemerkten schon Spallanzani (*Gilb.* 1, 33) und Forster. Nach Grotthuss

müssen die Thiere, um sie zum Verlöschen zu bringen, um einige Grade stärker erkältet werden, wenn sie sich im Sauerstoffgas, als wenn sie sich in der Luft befinden). Im Chlorgas stirbt es sogleich und strahlt dann beim Erwärmen kurze Zeit hindurch ein rosenrothes Licht aus. In Wasserstoff-, kohlensaurem, Kohlenwasserstoff- und schwefligsaurem Gas stirbt das leuchtende Würmchen bald, ohne beim Erwärmen Licht zu entwickeln. (Auch nach SPALLANZANI verlischt das Licht allmälig in Stickgas und Wasserstoffgas, augenblicklich in kohlensaurem Gas). Auch die leuchtende Materie verliert in diesen Gasarten ihr Licht und leuchtet dann wieder bei Zutritt von Luft oder Sauerstoffgas, aufser bei Chlorgas, schwefligsaurem Gas und Untersalpetersäuredampf. — Weingeist und Mineralsäuren, selbst sehr verdünnte, welche das Thier nicht sogleich tödten, machen das Licht des unter Wasser befindlichen Thieres und der herausgenommenen leuchtenden Materie für immer verlöschen, und zwar die concentrirten Säuren augenblicklich. Durch diese Mittel, so wie durch Erhitzung, Kupfersalze, Sublimat, Aether geht die leuchtende Materie immer in den Zustand des geronnenen Eiweifsstoffes über, und hiermit ist die Leuchtkraft vertilgt. In wässrigem Kali löst sich die leuchtende Materie unter Erlöschen. MACAIRE.

Die *Lampyris* leuchtet auch als Wurm und Larve, aber am stärksten als Nymphe. DE GEER. Die Eier fangen erst in 4 — 6 Wochen, wo sich die Larven entwickelt haben, und dem Auskriechen nahe sind, schwach zu leuchten an. Die Weibchen leuchten besonders stark zur Begattungszeit und während der Begattung, hören gleich darauf zu leuchten auf, leuchten aber am folgenden Abend wieder lebhaft, und im trächtigen Zustand am stärksten, über den ganzen Körper, mit Ausnahme des Kopfes. Die Männchen leuchten nicht während der Begattung. LANDGREBE.

Die *Lampyris italica* leuchtet unter Wasser einige Stunden, unter Oel nur 20 Minuten; sie erlischt bald in Wasserstoff-, kohlensaurem oder Stickoxyd-Gas und leuchtet dann wieder in der Luft, wenn das Leuchten nicht zu lange unterbrochen war; aber in diesem Fall leuchtet das Insect auch wenn es todt ist, noch im Dampf der Untersalpetersäure mit grünem, allmälig verschwindenden Lichte. CARRADORI.

Das Weibchen der *Lampyris italica* zeigt dasselbe ruhige Licht, wie das der *noctiluca*. Aber das Männchen, dessen 2 hintere Abdominalringe vollständig leuchten, zeigt ein blitzendes Licht, indem es in 1 Minute 45 bis 55 mal heller wird, was mit dem, durch eben so viele Pulsschläge bewirkten, Kreislauf zusammenhängt. Die leuchtende Substanz liegt unmittelbar auf den untern Segmenten der 2 hintern Abdominalringe auf, gerade an der Stelle, wo die Pulsation der Rückenader am stärksten ist, und das Blut mag hier durch Befeuchtung, vitalen Einfluss und Zuführen von Sauerstoff das Leuchten verstärken. Die aus dem Thier genommene leuchtende Substanz ist weifs, zähe, zeigt sich unter dem Mikroskop aus lauter Kügelchen bestehend, zwischen welche sich einzelne Tracheenästchen verbreiten, leuchtet mit Glas gestrichen mit grünlichem Lichte, was mit dem Vertrocknen abnimmt und aufhört, aber durch Befeuchten mehrmals wider hervorgerufen werden kann. CARUS.

Bei *Pausus* verbreiten blofs die Fühlhörner einen schwachen Lichtschein. AFZELIUS.

Bei *Fulgora* geht das Licht von der hohlen, mit den Luftgefäfsen verbundenen Hervorragung am hintern Theil des Kopfes aus.

Die *Scolopendern* leuchten am ganzen Körper.

Die *Nereis* leuchtet besonders bei der durch Schiffe und andere Ursachen bewirkten Bewegung des Meeres, SPALLANZANI; ihre leuchtende Materie lässt sich dem Wasser mittheilen, TREVIRANUS. Nach VIVIANI leuchtet die *cirrigera* von allen Thieren des mittelländischen Meeres am lebhaftesten.

Lumbricus terrestris leuchtet bisweilen im October an dem verdick-

ten Ringe. BRUGIÈRE, FLAUGERGUES (*J. Phys.* 16, 311), AUDOUIN (*Institut* 1840, 381).

Planaria retusa leuchtet gleichmäfsig am ganzen Körper. VIVIANI.

Auch die *Pholas Dactylus, Bohrmuschel,* enthält einen leuchtenden Saft, der sich an Alles, womit sie berührt wird, anhängt und es leuchtend macht, und der sich auspressen und mit Wasser, Oel, Milch zu leuchtenden Flüssigkeiten vermischen lässt. Die Bohrmuschel leuchtet nicht blofs äufserlich, sondern, nach dem Zerschneiden, auch im Innern; sie leuchtet noch 1 — 2 Tage nach dem Tode fort, bis sie fault. Ihr Licht zeigt sich zwischen 0 und 56°; gelinde Erwärmung verstärkt und verkürzt es, stärkere vernichtet es. Das Leuchten der Muschel zeigt sich lebhafter in verdünnter Kochsalz-, Salpeter-, Pottaschen- und Zukker-Auflösung; es wird zerstört durch Schwefelsäure, Essig, Weingeist, Urin, durch concentrirte Auflösungen von Pottasche, Salmiak, Bleisalzen und Vitriol. Getrocknete Pholaden werden durch Befeuchten mit Wasser selbst nach Monaten wieder leuchtend. BECCARIA (*Comment Bonon.* 2, 1, 248).

Die *Salpen* leuchten nach EDW. FORBES (*Ann. and Mag. of nat. hist.* 1841, 7, 350) an und für sich nicht, sondern nur durch sich oft auf ihnen aufhaltende leuchtende Crustaceen.

Pyrosoma atlanticum verbreitet ein sehr lebhaftes Licht, und kommt im Meere oft in solcher Menge vor, dass man die Fische 15 Fufs tief erkennen kann. Die Temperatur des Wassers, in welches man dieses Thier bringt, wird um 1° C. erhöht, wie dieses auch bei den Salpen der Fall ist. KUHL (*Schw.* 34, 364).

Das Licht der *Asterias noctiluca* verbreitet sich vom Mittelpuncte aus in die Strahlen; auch die getrennten Strahlen und ihre Stücke leuchten noch eine Zeit lang fort. VIVIANI.

Die leuchtenden Theile der von SPALLANZANI beobachteten *Meduse* sind: die grofsen Fühlfäden, der Rand des Deckels und der mit der Oeffnung des Deckels in Verbindung stehende Sack. Diese Theile enthalten als leuchtendes Princip eine, von der salzigen wässrigen Flüssigkeit, zu welcher die ins Trockne gebrachte Meduse fast ganz zerfliefst, völlig verschiedene dickliche klebrige Flüssigkeit, welche anhaltend brennend stechend schmeckt, und auf der Haut Jucken verursacht (was übrigens auch der Saft von mehreren nicht leuchtenden Medusen thut). Dieselbe lässt sich abschaben, macht damit überzogene Körper leuchtend, und bildet mit Wasser, Harn und vorzüglich mit Milch einige Stunden lang leuchtende Gemische, deren Licht durch Erschütterung und Erwärmen bis zu 37° C. vermehrt, und nach dem Verlöschen wieder hervorgerufen wird, während zu starkes Erhitzen das Licht für immer verschwinden macht. (Solche leuchtende Flüssigkeiten lassen sich auch durch Zerquetschen der ganzen Medusen mit Wasser erhalten; bedient man sich hierzu des Seewassers, so leuchtet das Gemisch nur schwach). — Die Meduse leuchtet im Meer so lebhaft, gleich einer Fackel, dass man sie einige 100 Schritte weit sehen kann. Sie leuchtet am lebhaftesten, wenn die abwechselnde Zusammenziehung und Erweiterung des Deckels am lebhaftesten erfolgt; und auch Bewegung von aufsen verstärkt das Licht. Mit dem Abnehmen dieser Oscillation mindert sich das Licht, und bei ihrem Aufhören bleibt nur noch ein sehr schwacher Schein übrig, der sich auch nach dem Tode bemerken lässt und erst bei eintretender Fäulniss verschwindet, und der durch Reiben auf einige Zeit lebhafter wird. Eine im Trocknen gestorbene Meduse, die nicht mehr leuchtet, und schon zu zerfliefsen anfängt, wird in süfsem Wasser (nicht in Seewasser) wieder leuchtend, so wie auch das Wasser. SPALLANZANI.

Das Leuchten der in Wasser befindlichen *Medusa lucida* nimmt durch Erwärmen zu, bis sie in zu heifsem Wasser stirbt. In Weingeist leuchtet sie ebenfalls lebhafter, stirbt aber bald und verlischt damit. Unter einer ausgepumpten Glocke leuchtet sie in Wasser so stark, wie bei

gewöhnlichem Luftdruck. Der elektrische Funken zeigt keine Einwirkung; elektrische Schläge machen das Licht einen Augenblick verlöschen, worauf ein starkes Leuchten erfolgt. MACARTNEY.

Bei *Aurelia* kommt das Leuchten aus der Basis der Tentakeln; bei *Beroë* aus den Gefäfsen unter den Franzenstreifen. EDW. FORBES.

Bringt man eine *Physalia* in Weingeist, so verlischt sie augenblicklich, weil sie stirbt. — Die *Zoophyten* leuchten nicht in der Ruhe, sondern bei Anstrengung und damit vermehrter Respiration, sofern Locomotion und Respiration bei ihnen eine und dieselbe Bewegung ist. Ihr Licht mindert sich mit abnehmender Lebenskraft, und verlischt mit dem Tode. Dieses tritt ein bei oft wiederholter Anstrengung und damit angeregtem Leuchten. TILESIUS.

Bei der *Pennatula phosphorea* leuchtet nicht der Stamm, sondern blofs die Fahne; und zwar blofs bei freiwilliger oder von aufsen veranlasster Bewegung. Nach dem Tode erfolgt noch Leuchten bei der Berührung, und es dringt aus der Fahne ein leuchtender Schleim hervor. SPALLANZANI.

Auch bei *Alcyonium exos* leuchtet nicht der Stamm, blofs die einzelnen Polypen. LEUCKART.

Das *Leuchten des Meeres* zur Nachtzeit, welches bald einen allgemeinen, aber matten Lichtschimmer spendet, bald eine feurige Fläche darstellt, bald nur da leuchtet, wo es durch Schiffe oder Ruder in Bewegung gesetzt ist, bald einzelne Funken, Sterne, feurige Kugeln, Ketten und Bänder zeigt, ist vorzüglich von darin lebenden leuchtenden Thieren abzuleiten. Die einzelnen leuchtenden Stellen rühren von gröfseren Medusen, von Salpen und Pyrosomen her, welche das lebhafteste Licht ausstrahlen. TILESIUS. Das allgemeine Leuchten des Meeres wird, aufser andern Thieren, vorzüglich hervorgebracht durch kleine krebsartige Thiere, deren Licht mehr funkelnd ist, durch Nereiden und durch viele kleine Medusen; beim Filtriren eines solchen Seewassers bleibt das Leuchtende auf dem Filtrum, SPARMANN, TILESIUS; Wasser, aus dem lebhaft leuchtenden Meere bei Martinique geschöpft, leuchtete nicht in der Ruhe; beim Daraufblasen durchkreuzten kleine Körper die Flüssigkeit nach allen Richtungen, um so stärker leuchtend, je stärker geblasen wurde; beim Umrühren wurde das Wasser durch und durch leuchtend; auch beim Erwärmen wurde es immer lebhafter leuchtend bis zu 35° C.; beim weiteren Erhitzen bis 43° erlosch es völlig; auch erregten Salz-, Schwefel- und Salpeter-Säure, Ammoniak, kohlensaures Kali und Weingeist ein plötzliches, allmälig verschwindendes Leuchten; das Wasser, durch ein Filter gelassen, liefs sich nicht mehr leuchtend machen; auf dem Filter blieben, unter dem Mikroskope zu erkennende, kleine Thiere, aus einem Kügelchen mit gelbem Fleck und einem Schwanz bestehend, den sie lebhaft bewegten. ARTAUD. — Aufserdem wird vielleicht manches Leuchten der See hervorgebracht durch die leuchtende Fäulniss der Seethiere, durch Insolation, wofür eine Erfahrung von HELLWIG zu sprechen scheint und durch Elektricität, wie RIVIÈRE, LE GENTIL und BAJON wollen.

Es gab einige Menschen, deren Schweifs klebrig und leuchtend war, so dass das Leuchten sich der Wäsche mittheilte; der Geruch dieses Schweifses war bei einem Gichtischen, bei dem der Schweifs nach heftigem Tanzen ausbrach, harnartig und sauer, HENKEL (*Crell N. chem. Arch.* 2, 291), bei einem andern eigenthümlich phosphorisch, HERMBSTÄDT (*Magaz naturf. Fr.* 2, 248). Bisweilen leuchten auch in Schweifs gerathene Pferde. — PERCY sah die Wunde eines Soldaten am Schenkel 14 Tage lang leuchten; über der Wunde eines Andern sah er ein dem Irrlicht ähnliches Licht 6 Tage lang schweben. — Häufiger zeigt der so eben gelassene menschliche Harn Phosphorescenz, JURINE, DRIESSEN (*Gilb.* 49, 291; 59, 262). ESSER (*Kastn. Arch.* 8, 414) sah den Harn leuchten, den er, von einem Spatziergang ermüdet, an die Wand liefs; die

Wand leuchtete, wie mit Phosphor bestrichen, ½ Minute lang; der 2 Stunden später gelassene Harn leuchtete nicht mehr. — Auch der Harn der *Viverra Putorius* u. *Mephitis* soll in dem Augenblick, wo ihn diese Thiere lassen, leuchten. F. D'AZORA, LANGSDORFF. — Das Leuchten der Thieraugen ist bloſs von reflectirtem Lichte abzuleiten. ESSER (*Kastn. Arch.* 8, 399).

II. Leuchten lebender Pflanzen.

1. Blitzartiges Leuchten.

Mehrere gelbe Blumen verbreiten zuweilen kurz nach Sonnenuntergang an heiteren Sommerabenden einen blitzähnlichen Schein.

So *Tropaeolum majus, Tagetes patula* u. *erecta, Calendula off., Helianthus annuus, Lilium bulbiferum* u. *chalcedonicum, Polyanthes tuberosa, Oenothera biennis* und *Gorteria ringens;* auſserdem auch *Papaver orientale.* ELIS. LINNÉ (*Abh. d. Schwed. Acad.* 24, 291), HAGGREN (*N. Abh. d. Schwed. Acad* 9, 59), JOHNSON (*Schw.* 31, 361), PURSCH (*Flor. amer. septentr.* 1, 261), GREEN (*J Pharm.* 18, 256). Das stärkste Blitzen zeigt *Calendula,* hierauf folgt *Tropaeolum,* dann *Lilium bulbif* und *Tagetes patula,* dann *Helianthus* und *Gorteria.* Dieselbe Blume zeigt oft mehrmaliges Blitzen in Zwischenräumen von mehreren Minuten; dasselbe ist ohne Zweifel elektrisch, vielleicht durch das Platzen der Pollenbeutelchen bei der Befruchtung bewirkt. ZAVADSKY. — INGENHOUSS, SENEBIER u. TH. SAUSSURE bemerkten bei *Tropaeolum majus* nie das Leuchten, eben so wenig L. C. TREVIRANUS bei *Tagetes* und andern Blumen, daher er vermuthet, die Erscheinung beruhe auf Täuschung, durch die gelbe Farbe der Blumen, die ihnen bei Nacht ein helleres Ansehen gebe, hervorgebracht.

Hiervon verschieden ist die Flamme um die Blumen des *Dictamnus albus* beim Annähern einer brennenden Kerze an heiteren Abenden, von BERTHOLON, INGENHOUSS und WILLDENOW beobachtet, während SCHRANK, TH. SAUSSURE, SPRENGEL und TREVIRANUS nichts der Art bemerkten. BIOT (*Ann. Chim. Phys.* 50, 386) leitet diese Flamme von der Entzündung des in den Bläschen der Blüthenstiele enthaltenen flüchtigen Oels ab.

2. Stetes Leuchten.

Einige Pflanzen verbreiten im Dunkeln ein schwaches anhaltendes Licht; wahrscheinlich, sofern sich auch in ihnen eine bei gewöhnlicher Temperatur mit Lichtentwicklung verbrennbare Materie erzeugt, die jedoch nicht sowohl Phosphor, als vielmehr eine Kohlenstoff und Wasserstoff haltende Verbindung sein möchte.

Die Blätter von *Phytolacca decandra* leuchteten im September von 9 bis 12 Uhr Nachts bald mit blaugrünem, bald mit gelbgrünem Lichte, je nachdem der Luftzug stärker oder schwächer war, und blieben auch nach dem Abwischen leuchtend. K. v. SZÜTS (*A. Tr.* 8, 2, 54).

Der scharfe Milchsaft von *Cipó de Cunanam* (einer in Brasilien wachsenden, wahrscheinlich zum Geschlecht *Euphorbia* gehörenden Pflanze) leuchtet, wenn er bei der Verletzung der Pflanze ausflieſst, mehrere Secunden. MORNAY (*Gilb.* 56, 367).

Das Leuchten der in den Bergwerken vorkommenden *Rhizomorpha subterranea stellata* u. *aidaela* zeigt sich zwar am ganzen Gewächs,

jedoch vorzüglich an den weifslichen Triebspitzen; es ist lebhafter bei jüngeren Pflanzen als bei älteren; lebhafter, wenn sie an nassen, warmen Orten der Grube wachsen, als an trocknen, kalten, und es wird durch Erwärmen bis zu 40° C. verstärkt. Die Rhizomorphen leuchten in Sauerstoffgas lebhafter, als in gemeiner Luft. Sind sie mit letzterer und wenig Wasser in einem Glase eingeschlossen, so leuchten sie oft 9 Tage lang fort, und das Sauerstoffgas derselben ist dann gröfstentheils verzehrt und in ein, nicht ganz gleiches, Maafs von kohlensaurem Gas verwandelt. Haben diese Pflanzen im feuchten Zustande in der Luft zu leuchten aufgehört, so lässt sich das Licht durch elektrische Funken oder durch Sauerstoffgas nicht wieder erwecken; dasselbe wird dagegen oft durch Befeuchten wieder hergestellt, wenn es durch einiges Austrocknen verloren gegangen war. Das Leuchten hört im luftleeren Raume auf, und kommt beim Hinzulassen von Luft wieder, selbst nachdem sich die Pflanze 2 Stunden im leeren Raume befunden hatte. Eben so hört die Pflanze im Stickgas zu leuchten auf, und leuchtet wieder beim Zutritt von Luft. Dagegen verliert die Pflanze im Wasserstoff-, Kohlenoxyd- und Chlor-Gas ihre Leuchtkraft für immer, so dass selbst das Eintauchen derselben in Sauerstoffgas kein Licht erweckt. BISCHOF. Vergl. *Schw.* 44, 65; desgl. LAROCHE (*Verh. d. Ges. naturf. Fr.* Berlin 1824, 1, 222).

FREIESLEBEN sah *Rhizomorpha pinnata* leuchten.

Nach LINNÉ leuchtet *Byssus phosphorea* L. oder *Dematium violaceum* Pers.

Nach FUNK und BRANDENBURG leuchtet die in Höhlen vorkommende *Schistostega osmundacea*. Dieses ist nach v. ESENBECK's Vermuthung dasselbe Moos, welches GILBERT (*Gilb.* 30, 242) in einer Grube am Harz mit smaragdgrünem Lichte phosphoresciren sah.

Nach DUCLUZEAU leuchten mehrere Conferven bei Montpellier.

b. Phosphorescenz faulender organischer Körper.

Mehrere organische Körper entwickeln nach ihrem Tode Licht, bald noch vor der eigentlichen Fäulniss, bald mit ihr zugleich.

1. *Leuchten faulender Thiere.*

Es scheint bei einer bestimmten Temperatur, und bei Gegenwart von Feuchtigkeit und Sauerstoffgas in vielen todten Thieren, besonders den Seefischen, vor der eigentlichen Fäulniss, eine Zersetzung zu erfolgen, deren Product ein Schleim ist, dessen Bestandtheile in der kleinsten Menge vorhandenen Sauerstoffs unter schwacher Licht- und unbemerklicher Wärme-Entwicklung verbrennen; oder sollten hierbei leuchtende Infusorien entstehen?

Sehr selten leuchten menschliche Leichname. Von einer am 14 Febr. auf der Anatomie aufgenommenen und secirten Leiche fieng eine untere Extremität, welche übrig blieb, am 3 März zu leuchten an. Eine zweite, am 5 März in denselben Saal gebrachte Leiche zeigte sich nach einigen Tagen ebenfalls leuchtend, zuerst auf der äufsern Seite und im Innern des Thorax, dann auch auf dem Unterleib, den Knochen, Sehnen, Membranen, schwächer auf den Muskeln, nicht auf den Eingeweiden des Thorax. Ein Stück dieses zweiten Cadavers auf einen dritten gelegt, machte auch

diesen in 2 Tagen leuchtend; also eine Art von Ansteckung. Die leuchtende Materie, die öliger Natur zu sein schien, liefs sich an manchen Stellen mit dem Finger wegnehmen und leuchtete daran fort. Sie zeigte unter dem Mikroskop, wobei sie das ganze Sehfeld erleuchtete, zwar Bewegung, wie mit Wasser angerührtes Gummigutt, aber kein Thierchen, bis auf einen kleinen *Vibrio*, wie dieser in macerirten Leichen oft entsteht. Die Materie leuchtete in Sauerstoff-, Kohlenoxyd-, Phosphorwasserstoff- und Stick-Gas gut fort, in kohlensaurem Gas schwächer, auch mit verschiedener Stärke unter Wasser, Milch und Oel, hörte im Vacuum zu leuchten auf und fing bei Luftzutritt wieder an, und erlosch für immer in Hydrothion- und Chlor-Gas, heifser Luft, kochendem Wasser und Weingeist. A. Cooper u. Appleton.

Auch das Fleisch der Ochsen, Kälber, Hämmel, Lämmer, Schweine, Hühner, Adler, Schwalben und Schlangen sah man leuchtend werden, Fabr. ab Aquapendente, Boyle, Beale; mit dem Anfang der eigentlichen Fäulniss hörte bei Ochsenfleisch das Leuchten auf. Bartholinus. In Orleans wurde 1780 alles Fleisch eines Metzgers leuchtend. Kalbfleisch, im October 3 Tage alt, zugeschnitten und mürbe geklopft, noch gar nicht stinkend, leuchtete bei 12 bis 18° C. wie Phosphor mit weifsem Licht, war mit einem Schleim bedeckt, theilte das Leuchtende auf kurze Zeit den Fingern mit, leuchtete noch 24 Stunden später, wo es übel zu riechen begann, und auch, doch schwach und nur an einzelnen Stellen nach 48 Stunden, bei stärkerem Gestank. Buchner. — Auch Hühnereier hat man beim Oeffnen einmal leuchtend bemerkt.

Hulme bewirkte das Leuchten sehr junger Kaulquappen, indem er sie in Kochsalz- oder Glaubersalz-Auflösung aufbewahrte. Auch leuchten die *Sepia off.*, *Loligo* und andere Arten (und zwar erreicht nach Spallanzani bei *Sepia off.* das Licht erst bei völliger Fäulniss seine gröfste Stärke); nach Leuckart todte Aplysien, Doris-Arten und Holothurien; nach Tiedemann todte Seesterne; nach Redi eine Taenia; nach Redi, Spallanzani und Tilesius Medusen, 24 Stunden nach ihrem Tode, und nach einer Beobachtung von Leo Allatius das Ueberbleibsel gekochter Krebse.

Am leichtesten leuchten die Seefische, namentlich: *Squalus Spinax* u. *Pristis; Tetrodon Mola; Muraena Helena; Gadus Aeglefinus, Morhua, Merlangus* u. *virens; Coryphaena Hippurus; Cottus Scorpius* u. *cataphractus; Pleuronectes Platessa; Scomber Scomber* u. *Pelamis; Perca marina; Trigla volitans; Clupea Harengus; Salmo Salar* u. *Trutta*. Die Süfswasserfische kann man nur schwierig zum Leuchten bringen, wenn man sie mit Salz eingerieben an einen temperirten Ort legt; Heinrich brachte nach vielen vergeblichen Versuchen auf diese Weise einmal den *Esox Lucius* zum schönsten, den *Silurus Glanis* zum schwachen Leuchten.

Das Leuchten zeigt sich 1 bis 2 Tage nach dem Tode der Fische, wenn sie sich, weder gekocht noch eingesalzen, in feuchtem Zustande bei einer Temperatur von ungefähr 12 bis 18° C. in Berührung mit Luft oder Sauerstoffgas befinden. Dagegen tritt das Leuchten weder in kohlensaurem und in Hydrothion-Gas ein, noch auch, wenn sie durch Zusammenpacken vor dem Luftzutritt verwahrt sind, wo man sie im Winter noch nach 14 Tagen durch Aussetzen an die Luft zum Leuchten bringen kann, z. B. die Schellfische. Heinrich.

Das Leuchten zeigt sich zuerst am Kopfe der Fische, besonders um die Augen herum, dann am Bauch und endlich am Schwanze. Martin (*Schwed Abhandl.* 23, 224). Nach Dessaignes leuchten vorzüglich die Aponeurosen, Ligamente, Kapseln, Milchen, kurz schleimige Theile, nicht die musculosen; die innern Theile fangen erst an zu leuchten, wenn sie einige Zeit der Luft ausgesetzt waren. Es schwitzt aus den Thieren ein anfangs klarer flüssiger Schleim aus, welcher zähe und trübe und damit auch leuchtend wird. Dessaignes. Dieser leuchtende Schleim lässt sich über die Finger und andere fremde Körper verbreiten. Hulme bildete

eine leuchtende Auflösung desselben in Wasser, Seewasser oder verdünnter Kochsalz-, Glaubersalz- oder Bittersalz-Auflösung, indem er diese Flüssigkeiten mit Häring- oder Wittling-Fleisch zusammenbrachte; es bildete sich nach 3 Tagen ein leuchtender Ring auf ihrer Oberfläche; beim Schütteln wurde die ganze Flüssigkeit leuchtend, oft mehrere Tage lang.

Nach Hulme bemerkt man beim Leuchten keine Temperaturerhöhung. Nach Dessaignes erzeugt sich während des Leuchtens in der Luft Kohlensäure.

Gefrierkälte unterbricht das Leuchten; geringe Temperaturerhöhung verstärkt es; Siedhitze vernichtet es für immer. Hulme. — Mit Entziehung des Wassers geht die leuchtende Kraft des Fisches verloren; z. B. wenn man ihn in einer Flasche aufhängt, in der sich gebrannter Kalk befindet. Dessaignes. Aehnlich wirken vielleicht gesättigte Auflösungen verschiedener Salze, Alkalien, Schwefelkalium, Säuren, Weingeist, Aether; doch mag ihre lichtzerstörende Kraft noch einen andern Grund haben, da auch verdünnte Säuren selbst Kohlen- und Hydrothion-Säure, so wie Kalkwasser das Leuchten zerstören. Das durch concentrirte Salzauflösungen aufgehobene Leuchten kann durch Abwaschen mit Wasser wieder hergestellt werden. Hulme. Das Leuchten wird verstärkt, aber auch verkürzt durch verdünnte Auflösungen von Kochsalz, Glaubersalz, phosphorsaurem Natron, Bittersalz, Salpeter, Zucker, Honig. Hulme. — Ein leuchtender Fisch verliert nach Hulme an Helligkeit im luftleeren Raume; nach Dessaignes hört er darin zu leuchten auf, und fängt wieder zu leuchten an bei zutretender Luft. In Stick-, Wasserstoff-, kohlensaurem und Hydrothion-Gas leuchtet der Fisch nur kurze Zeit. Dessaignes, Hulme. In ausgekochtem Wasser oder Seewasser verlischt er bald bei abgehaltenem Luftzutritt; so wie Luftblasen hinzukommen, so tritt wieder Leuchten ein, welches je nach der Menge der Luft verschieden lange dauert. In gewöhnlichem fetten Oele leuchtet der Fisch noch 24 Stunden lang; ist aber das Oel ausgekocht, so erlischt er sogleich darin. Dessaignes.

Der Fisch, sich selbst überlassen, leuchtet einige Tage fort, bis die stinkende Fäulniss anfängt, mit welcher das Licht verschwindet.

2. *Leuchten faulender Pflanzen.*

Auch der völligen Verwesung verschiedener Pflanzentheile geht bisweilen, bei Gegenwart von Feuchtigkeit und wenig Luft und bei mäſsiger Temperatur, eine Zersetzung voraus, durch welche eine Materie hervorgebracht wird, welche, gleich dem Phosphor, bei gewöhnlicher Temperatur verbrennt und dabei Licht und wenig Wärme entwikkelt. Doch kann diese Materie kein Phosphor sein (besonders beim Holze, welches keinen enthält), sondern sie ist eher als eine eigenthümliche, aus der Zersetzung der ursprünglichen Bestandtheile hervorgegangene, leicht verbrennliche organische Verbindung von Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff zu betrachten.

Das Leuchten zeigt sich besonders häufig am *Holze*, sowohl der Wurzel, als des Stammes und der Aeste. Man hat das Leuchten bemerkt beim Holze der *Quercus Robur; Fagus Castanea* u. *sylvatica; Betula alba* u. *Alnus; Corylus Avellana; Pinus Abies, Strobus, picea* u. *sylvestris; Juglans regia;* und einiger Weidenarten.

Seine Zersetzung muss bei mäfsiger Feuchtigkeit und fast abgehaltener Luft vor sich gehen, wo es weifs bleibt; bei zu grofser Nässe und bei Luftzutritt zerfällt es zu einem braunen Staube, ohne zu leuchten. Das leuchtende Holz ist oft noch ziemlich fest und wenig zersetzt, HEINRICH; JOHN (*Schw.* 14, 415) sah Holzsplitter einer frischgefällten Fichte leuchten. Verbrauchte Teicheln, aus der Erde genommen, werden häufig leuchtend. Nimmt man, seit einigen Jahren abgestorbene, Wurzeln aus der Erde, und verwahrt sie an einem mäfsig feuchten Orte, so fangen sie häufig nach einigen Tagen an zu leuchten. HEINRICH. — Das Leuchten wird nach DESSAIGNES schon bei + 6° unterbrochen, nach HEINRICH zeigt es sich noch bei 0°, zwar schwächer, aber desto länger, über 15 Tage lang. Siedendes Wasser vernichtet das Leuchten auf immer; Holz in der Luft bis zum Siedpunct erhitzt, erhält durch kaltes Wasser seine leuchtende Kraft wieder. HEINRICH. — Das Holz verliert seine leuchtende Kraft durch Austrocknen; Holz, welches, der Luft ausgesetzt, nur 2 bis 3 Tage lang leuchtet, leuchtet in feuchtes Fliefspapier eingewickelt 14 Tage lang fort, HEINRICH; in einem Gefäfse, welches gebrannten Kalk enthält, hört es schnell zu leuchten auf, DESSAIGNES; durch mäfsiges Befeuchten lässt sich das Leuchten einigermaafsen wieder herstellen.

In Sauerstoffgas leuchtet das Holz nicht länger und nicht stärker, als in gemeiner Luft. HEINRICH, DESSAIGNES. Nach BÖCKMANN und GÄRTNER leuchtet es darin nicht lebhafter, aber doch länger; nach SPALLANZANI lebhafter. Nach DESSAIGNES leuchtet es lebhafter und kürzer in comprimirter Luft; im luftleeren Raum hört es nach ihm allmälig zu leuchten auf; HEINRICH konnte das Leuchten durch Luftverdünnung nicht vermindern. — In Stick-, Wasserstoff- und Phosphorwasserstoff-Gas leuchtet das Holz nur einige Stunden fort, und leuchtet dann nach SPALLANZANI von Neuem bei zugelassener Luft; in Stick-, Fluorsilicium-, Chlor-, Ammoniak-, salzsaurem, kohlensaurem und Hydrothion-Gas erlischt es in einigen Minuten, und kann nun zum Theil nicht mehr durch Luft zum Leuchten gebracht werden. BÖCKMANN, GÄRTNER, HEINRICH. — Die Phosphorescenz hört erst nach 6 bis 24 Stunden auf in ungekochtem Wasser und fettem Oel und in Quecksilber; schneller in Weingeist, Aether, ausgekochtem Oel, Kalkwasser, Auflösung von Schwefelkalium, verdünnten Säuren und Salzauflösungen; augenblicklich in Schwefelsäure. Gesättigte Salmiak-, Salpeter- und Kochsalz-Auflösungen bewirken anfangs stärkeres Leuchten. GÄRTNER, HEINRICH, DESSAIGNES.

Beim Leuchten in Luft oder Sauerstoffgas wird Sauerstoff consumirt und kohlensaures Gas erzeugt ohne beträchtliche Verminderung des Luftvolum's. DESSAIGNES. — Die aus dem faulenden Holze gepumpte Luft enthält neben viel kohlensaurem Gas ein wenig Sauerstoffgas. DESSAIGNES. Hieraus erklärt es sich, warum das Holz auch in solchen Medien einige Zeit fortleuchtet, welche kein Sauerstoffgas enthalten, wofern sie nicht zerstörend auf die leuchtende Materie wirken.

Kartoffeln, bis zum anfangenden Keimen im Keller aufbewahrt, zeigten sich einmal beim Zerschneiden leuchtend (*J. Phys.* 33, 225; auch *Gren J. d. Phys.* 2, 420). — KORTUM (*Voigt u. Nag.* 2, 67) sah mehrmals noch ziemlich frische Baldrianwurzeln leuchten. — Frische, im Herbst gesammelte, Tormentillwurzeln sah man vorzüglich an denjenigen Stellen leuchten, wo die vorjährigen Knollen gesessen hatten (*Berl. Jahrb.* 1, 174). — Auch Kürbisse, Schwämme und Torf sollen bisweilen phosphoresciren.

GÖBEL (*Schw.* 40, 257) liefs mit Zucker versetzten Himbeersaft in einem Fass gähren, in dessen Spund sich eine 1 Zoll weite, 3 Fufs lange, bis oben mit demselben Saft gefüllte Glasröhre befand, durch welche das sich bei der Gährung entwickelnde kohlensaure Gas hindurch steigen musste. Die so in der Röhre aufsteigenden Gasblasen zeigten sich über

1 Stunde lang leuchtend. Das Licht der Blasen war am stärksten da, wo sie aus dem Fasse in die Röhre traten, nahm beim Aufsteigen immer mehr ab, und hörte da, wo die Blasen mit der Luft in Berührung kamen, ganz auf. Fing man das Gas auf, indem man die genannte Glasröhre mit einer Gasentwicklungsröhre in Verbindung setzte, so leuchtete es nicht mehr, zeigte sich geruchlos und verhielt sich gegen Ammoniak wie reines kohlensaures Gas. (Göbel und Schweigger leiten diese Lichtentwicklung vermuthungsweise von Elektricität ab; doch könnte dem kohlensauren Gase auch eine sehr kleine Menge einer durch Gährung erzeugten flüchtigen und brennbaren organischen Materie beigemischt gewesen sein, welche durch den Sauerstoff der Luft, welchen der in der Glasröhre befindliche Saft wahrscheinlich absorbirt enthielt, unter Lichtentwicklung verbrannt wurde, noch ehe die Blasen im obern Theil der Glasröhre angelangt waren).

B. *Lichtentwicklung, hervorgebracht ohne chemische Aenderung des Ponderabile der Körper.*

a. *Lichtentwicklung nach dem Aussetzen an das Licht.*

Sehr viele Körper haben die Eigenschaft im Dunkeln zu leuchten, wenn sie vorher dem Lichte ausgesetzt gewesen waren, sie zeigen *Phosphorescenz* durch *Insolation* oder *Bestrahlung*; wahrscheinlich, sofern sie beim Aussetzen ans Licht einen Theil desselben vermöge Adhäsion unverändert in sich aufnehmen, den sie in einem dunkeln Raume wieder fahren lassen, weil hier das Bestreben des Lichtes, sich gleichförmig im lichtleeren Raume zu verbreiten, über seine Adhäsion zum wägbaren Stoffe siegt.

Die *Phosphoren durch Bestrahlung*, *Lichtsauger*, *Lichtmagnete,* sind durchsichtige oder undurchsichtige, farblose oder schwachgefärbte, nie schwarze Körper.

Die besten Phosphoren durch Bestrahlung sind: Diamant (einige Diamanten leuchten jedoch gar nicht) Heinrich.

Bononischer Leuchtstein. 1) Ein aus eisenfreiem Schwerspathpulver und Traganthschleim in platte Kuchen geformter und getrockneter Teig wird in einem Windofen zwischen kleinen Kohlen geschichtet (oder im Tiegel, Wach) 1 Stunde lang geglüht, und noch warm in gut verschlossenen Gläsern aufbewahrt, John. 3 bis 4 Procent Bittererde, dem Schwerspathpulver zugefügt, verbessert den Leuchtstein bedeutend. Wach. — 2) Osann leitet über in einer Röhre glühenden schwefelsauren Baryt Wasserstoffgas. — 3) Daguerre füllt einen möglichst dicken vom Fett befreiten und getrockneten Markknochen mit in einem nicht metallischen Mörser gepulvertem Schwerspath, lutirt ihn, steckt ihn in ein Rohr von Eisenblech oder Gusseisen, umgibt und bedeckt ihn völlig mit einer feuerfesten Erde, setzt das Ganze in einem Ofen einer wenigstens 3stündigen Rothglühhitze aus, befreit nach dem Erkalten den Knochen, welcher weifs sein muss (graue Farbe zeigt zu kurzes Glühen an) von der Erde, zerbricht ihn auf Papier und bewahrt den weifsen oder blassgelben Leuchtstein auf; glüht man ihn noch 1 bis 2 mal in einem frischen Knochen, so wird er viel lebhafter leuchtend. — Der anzuwendende Schwerspath muss durchaus frei von Eisen und andern schweren Metallen sein.

Strontian-Leuchtstein, auf dieselbe Weise, nach 1) aus Cölestin zu bereiten, JOHN; durch einen Zusatz von 3 bis 4 Procent Bittererde zum Cölestinpulver lebhafter leuchtend zu erhalten, WACH.

CANTON's Phosphor. 1) CANTON setzt ein Gemenge von 3 Th. gesiebten calcinirten Austerschalen und 1 Th. Schwefelblumen einem 1 stündigen heftigen Feuer aus; 2) GROTTHUSS schichtet gereinigte und ½ Stunde lang für sich geglühte Austerschalen in einem Tiegel mit Schwefelpulver, so dass ihre innere Fläche immer nach unten zu liegen kommt, und glüht den Tiegel wenigstens 1 Stunde lang im Windofen. Die Austerschalen müssen vor dem Schichten mit Schwefel gut gebrannt sein, so dass sie keine dunkeln Stellen mehr zeigen, und ihre innere Fläche muss mit einer weichen Bürste, die sie nicht verletzt, von anhängender Asche gesäubert werden. Der Phosphor wird leuchtender, wenn man die gebrannten Austerschalen im ganzen Zustande mit Schwefel glüht, als im gepulverten. Ein halbstündiges mäfsiges Glühen mit Schwefel reicht meistens vollständig hin; stärkere anhaltende Hitze gibt einen schwach leuchtenden Phosphor. Reiner Kalk gibt mit Schwefel einen viel schwächern Leuchtstein, als die Austerschalen, weil diese ein wenig Bittererde enthalten. WACH. — 3) DESSAIGNES glüht Gyps mit etwas Mehl.

Leuchtsteine von OSANN: a. *Antimon-Leuchtstein.* Geglühte gereinigte Austerschalen, abwechslungsweise mit feingepulvertem Schwefelantimon geschichtet, im gutverschlossenen Tiegel 1 Stunde lang geglüht, nach dem Erkalten die weifsen Stücke ausgesucht, die gelben und schwarzen beseitigt. — b. *Realgar-Leuchtstein*; dieselbe Darstellung nur Realgar statt Schwefelantimon. — c. *Arsenik-Leuchtstein.* Den getrockneten Teig von halb-arseniksaurem Baryt und Traganthschleim ½ Stunde lang zwischen Kohlen oder auf thönerner Unterlage geglüht; erscheint graugelb. — d. Gebrannte Austerschalen, wie bei a, statt mit Schwefelantimon, mit Operment, oder — e. mit Musivgold, oder — f. mit Zinnober, oder — g. mit einem Gemenge von Schwefel und Zinkblende, oder — h. mit arseniger Säure behandelt. — Von diesen Phosphoren leuchtet a, b und c am stärksten.

Leuchtsteine von WACH: a. Gebrannte Austerschalen mit einer Auflösung von künstlichem Dreifach-Schwefelarsenik dünne bestrichen, nach dem Trocknen mit Schwefel bestreut und im verschlossenen Tiegel geglüht, liefern einen trefflichen Leuchtstein. — b. 3 Theile gebrannte Austerschalen mit 1 Th. eines Gemenges von 10 Th. Schwefelblumen und 1 Th. Antimonoxyd geschichtet und im bedeckten Tiegel mäfsig geglüht. — c. Eben so mit Zinkoxyd. — d. Mit Kadmiumoxyd. — e. Mit Zinnoxyd. — f. Man tröpfelt auf gebrannte Austerschalen eine Lösung von arseniksaurem Ammoniak und glüht sie dann, mit Schwefel bestreut. — g. Eben so mit salzsaurem Antimonoxyd. — h. Mit schwefelsaurem Zinkoxyd. — i. Mit schwefelsaurem Kadmiumoxyd. — k. Mit Einfach-Chlorzinn. — l. Auch durch Glühen von unterschwefligsaurem und von schwefligsaurem Baryt, Strontian oder Kalk erhält man gute Leuchtsteine, besonders von unterschwefligsaurem Kalk, mit einigen Procenten Bittererde gemengt.

Endlich gehört zu den guten Leuchtsteinen: *Hombergscher Phosphor* (Chlorcalcium, von HOMBERG durch Schmelzen von 1 Th. Salmiak mit 2 Th. zerfallenem Kalk erhalten); *Balduin'scher Phosphor* (salpetersaurer Kalk, bis zur anfangenden Zersetzung der Salpetersäure geschmolzen); mancher Flussspath, wie der Chlorophan von Nertschinsk, GROTTHUSS, und ein Flussspath aus Daurien (*Schw.* 49, 259); Strontianit; Arragonit; Kalkspath; Marmor; Kalksinter; Kreide und schwach gebrannte Austerschalen.

Weniger gut leuchten nach HEINRICH: Krystallisirte Boraxsäure, Salmiak, schwefelsaures Kali, Salpeter, krystallisirtes kohlensaures, boraxsaures und schwefelsaures Natron, Steinsalz, Witherit, strahliger Schwerspath von Bologna, Marienglas, Fasergyps, Alabaster,

künstlicher schwefelsaurer Kalk, (gemeiner Flussspath, Grotthuss), krystallisirtes Bittersalz, krystallisirter Alaun, arsenige Säure, Pharmakolith, frische Zinkblumen, schwefelsaures Quecksilberoxyd, Weinstein, Benzoesäure, Hutzucker, Milchzucker, gebleichtes Wachs, weifses Papier (besonders das beinahe bis zum Anbrennen erhitzt gewesene; gelbes und rothes Papier leuchtet beinahe so gut wie weifses, dunkelblaues leuchtet nicht, Grotthuss), Eierschalen, Korallen, Schnecken, Perlen, Knochen, Zähne, Elfenbein, Leder, Thier- und Menschen-Haut.

Ziemlich gut phosphoresciren: Weinsäure; ferner Samen, Körner, Mehl, Stärkmehl, Brodkrumen, arabisch Gummi, Federn, Käse, Eigelb, Muskelfleisch, Sehnen, Hausenblase, Tischlerleim, Horn, alle wohl ausgetrocknet; ferner Splint der Bäume, gebleichtes Leinen, gebleichtes Baumwollengarn und andere gebleichte Pflanzenfasern.

Mittelmäfsig leuchten: Eis, Antimonoxyd, Zinkvitriol, Bleiweifs, Schwefelkies, Alaunschiefer, Basalt, Töpferthon, Walkererde, Baumrinde, Bernstein.

Schwach leuchten: Cölestin, Smalte, Magneteisenstein, Eisenocher, nicht getrocknete Samen, Mehl und Stärkmehl; ferner nach Grotthuss Kupferlasur und Beryll.

Sehr schwach, oft gar nicht leuchten: Glas, Kieselerde, Bergkrystall, Amethyst, Karneol, Prasem, Heliotrop, Sapphir, Corund, Chrysolith, Spinell, Smaragd, Topas, Turmalin, Hyacinth, Granat, Melanit, Leucit, Adular, gemeiner Feldspath, Zeolith-Arten, und andere Steine; salzsaures Zinkoxyd, gelbe Blende, Holz, die meisten Arten von Harz und Gummi, Seide, thierische nicht gut getrocknete Stoffe.

Gar nicht leuchten nach Heinrich: Wasser und alle übrige tropfbar-flüssige Körper, Schwefel, Graphit, sämmtliche regulinische Metalle, Baryt, Strontian, Kalk, Apatit, Mennige, rothes Quecksilberoxyd, frische Pflanzentheile, ungebleichtes Garn von Hanf und Flachs, Erdpech, Bergtheer, Steinkohle, Gagat, Torf, Holzkohle. Ferner nach Dessaignes sämmtliche Schwefelmetalle, aufser Operment.

Nach Dessaignes leuchten aufserdem noch: Süfserde, Phosphorit von Estremadura, Operment, Spiefsglanzblumen, schwefelsaures und phosphorsaures Bleioxyd, salzsaures Zinnoxydul, ein Gemisch von Zinn- und Blei-Oxyd und unvollkommen gelöschter Baryt, Strontian und Kalk.

Sollen diese Körper im Dunkeln leuchten, so müssen sie zuvor dem Lichte ausgesetzt werden; selbst der durch Glühen bereitete Bologneser Leuchtstein und Canton'sche Phosphor leuchtet nicht, wenn man ihn im Dunkeln erkalten lässt, und nicht zuvor dem Lichte aussetzt, John; eben so wenig der Realgar- und der Antimon-Leuchtstein, auch wenn er auf 100° erhitzt wird. Osann. Die meisten dieser Körper bedürfen des Aussetzens an das unmittelbare Sonnenlicht. Der Canton'sche und Bologneser Phosphor, Diamant, Papier, Chlorophan, schwefelsaures Kali und Kochsalz werden schon leuchtend durch reflectirtes Sonnenlicht; die fünf erstgenannten Substanzen schon durch starkes Lampenlicht; der Bononische Leuchtstein und Osann's Leuchtsteine a, b und c durch das Licht des im Sauerstoffgas verbrennenden Phosphors (im Sauerstoffgas unter einer Glocke verbrennender Phosphor macht Cantons Phosphor sehr schwach leuchten, weil das Licht durch das Glas fällt. E. Becquerel); letztere 3 Leuchtsteine (nicht der Bologneser Leuchtstein) auch durch das Licht des im Sauerstoffgas verbrennenden Schwefels, selbst durch das Licht einer 1 Fufs entfernten Talgkerze und der Antimon-Leuchtstein auch durch das Licht eines 1 Fufs entfernten weifsglühenden Eisens (bei welchem letzteren Versuche sich der Leuchtstein in einer mit Eis umgebenen Schale befindet); gebrannte Austerschalen durch das Licht des mit Kochsalz versetzten brennenden Weingeistes; der Canton'sche Leuchtstein und einige Diamanten werden auch durch Mondenlicht leuchtend. Doch steht die Lebhaftigkeit ihres Leuchtens in

Verhältniss mit der Stärke des Lichts, welches dasselbe bewirkt hat. Auch unter Wasser getauchte Körper werden durch Bestrahlung leuchtend. HEINRICH. DESSAIGNES. OSANN.

CANTONS Phosphor, 2 Secunden dem Tageslichte dargeboten, wird am stärksten leuchtend, wenn er sich unter Wasser befindet; wie es scheint, etwas schwächer, wenn er frei dem Tageslichte ausgesetzt wird; schwächer, wenn das Licht durch eine 7 Millimeter dicke Scheibe Bergkrystall auf den Phosphor fällt, noch schwächer, wenn es durch blaues Glas, und am schwächsten, wenn es durch eine 3 Millimeter dicke weifse Glasscheibe oder durch Glaspapier (Thierleim) fällt. Bei einer Bestrahlung von 10 bis 20 Secunden zeigt sich der Unterschied nicht mehr deutlich. BIOT.

Unter den farbigen Strahlen des Prismas wirkt der violette (nach GROTTHUSS der blaue) und der aufserhalb desselben befindliche unsichtbare am stärksten die Phosphorenz hervorbringend; dieses nimmt allmälig mit der Brechbarkeit ab; nach HEINRICH bringt der rothe Strahl den Diamant nicht zum Leuchten, nach SEEBECK und GROTTHUSS bewirkt der rothe, und nach SEEBECK auch der neben ihm befindliche unsichtbare Strahl nur ein schwaches Leuchten; Phosphoren, die durch farbloses Licht leuchtend geworden sind, verlöschen im rothen Strahl viel schneller, als im Dunkeln, ja im rothen, durch die Linse concentrirten Lichte augenblicklich. SEEBECK. Auf dieselbe entgegengesetzte Weise verhält sich das durch gefärbte Gläser fallende Licht. Das durch blaues Glas fallende Licht macht CANTONS Phosphor fast so leuchtend, wie das durch eine Linse concentrirte farblose Licht; hinter rothem Glase wird der Phosphor nicht nur nicht leuchtend, sondern erlischt, wenn er vorher insolirt war, sogar viel schneller, als im Dunkeln. SEEBECK. — OSANN'S Leuchtsteine a, b und c werden unter farblosem, violettem und blauem Glase stark leuchtend, unter hellgrünem und hellgelbem schwach, unter pomeranzenfarbigem sehr schwach und unter rothem kaum merklich oder gar nicht. OSANN. — Geglühte Austerschalen werden im Tageslichte unter dunklem violetten Glase (welches zufolge der prismatischen Analyse aus violett, blau und roth besteht) stark leuchtend, unter blaugrünem Glase sehr schwach, und unter, durch Kupferoxydul gefärbtem homogen rothen fast gar nicht leuchtend. BIOT u. E. BECQUEREL. — Bologneser Leuchtstein, nach 3) bereitet, zur Hälfte mit einer blauen Glasscheibe bedeckt und dem Sonnenlichte dargeboten, wird im freien Sonnenlichte weniger stark leuchtend, als unter blauem Glase. DAGUERRE. Also wie SEEBECK. Hiernach muss das farblose Licht Strahlen enthalten, welche dem Leuchten entgegenwirken, ARAGO; nämlich die gelbrothen, wie SEEBECK zeigte. Es sind also die *chemischen* Strahlen des Lichts, welche das Leuchten bewirken.

In der Kälte von — 31° C. insolirter Chlorophan, Canton'scher und Bononischer Phosphor leuchtet bei + 10° C. lebhafter und länger, als wenn diese Körper bei + 31° C. dem Lichte dargeboten waren. GROTTHUSS. Durch Glühen frisch bereitete Phosphoren, noch heifs dem Lichte ausgesetzt, werden nicht oder wenig leuchtend; nur in dem Maafse, als sie erkalten, werden sie der Bestrahlung fähig. OSANN. — CANTON'S Phosphor bei 100 bis 200° C. insolirt, dann sogleich ins Dunkle gebracht, zeigt nur ein schwaches Licht. E. BECQUEREL.

Schon eine augenblickliche Bestrahlung bringt, wenngleich kürzeres, Leuchten hervor; eine Bestrahlung, die länger dauert, erweckt kein stärkeres und längeres Leuchten, als eine Bestrahlung von 10 Secunden. DESSAIGNES, HEINRICH. — Pulvrige Phosphoren, in Masse dem Lichte dargeboten, leuchten nachher nur an der Oberfläche, und das Umrühren mit einem Stab macht dunkle Striche. OSANN.

Das Leuchten ist oft nur so schwach, dass es nur von dem längere Zeit im Dunkeln verweilenden Auge wahrgenommen wird; aber gute

Phosphoren leuchten schon in der Dämmerung, WACH's Leuchtstein a sogar bei Tageslicht im Zimmer, und erhellen ein dunkles Zimmer.

Die Dauer des Leuchtens ist sehr verschieden je nach der Natur der Substanz. Der Canton'sche Leuchtstein, 10 Sec. dem Sonnenlichte ausgesetzt, leuchtet nach DESSAIGNES 10 Stunden, nach GROTTHUSS 5 Tage, Chlorophan nach GROTTHUSS 10 Tage, nach HEINRICH 30 — 60 Minuten, Bologneser Leuchtstein, nach 3) bereitet, 48 Stunden, DAGUERRE (nach HEINRICH 1 Stunde, nach OSANN 4 Minuten, nach DESSAIGNES 80 Secunden), Realgar-Leuchtstein einige Stunden, Antimon-Leuchtstein 149 Minuten, Arsenik-Leuchtstein 34 Minuten, OSANN; Diamant 5 Sec. bis 1 Stunde, gemeiner Flussspath 1 — 30 Minuten, die meisten Salze und organischen Stoffe 6 — 20 Sec., die Steine noch kürzer. DESSAIGNES.

Eben so verschieden nach der Natur der Stoffe ist die Farbe ihres Lichtes. Die meisten zeigen ein weifses Licht, Diamant und Bologneser Leuchtstein ein gelbrothes, Arsenik-Leuchtstein ein gelbrothes, wenn er länger geglüht ist, ein rothgelbes, und nach noch längerem Glühen ein farbloses, Canton'scher Phosphor ein hellgelbes oder rosenrothes oder blassviolettes, Leuchtstein aus Austerschalen und Zinnober ein gelbes, Antimon-Leuchtstein ein hellgrünes, oder, wenn er anhaltend geglüht worden ist, ein farbloses, Süfserde und Chlorophan ein grünes, Strontian-Leuchtstein ein grünes oder bläuliches, Realgar-Leuchtstein ein blaues, an einigen Stellen purpurrothes und gelbes, nach starkem Glühen ein weifses, Leuchtstein aus Austerschalen und Musivgold oder Blende ein bläuliches, calcinirte Austerschalen ein rothes und an einigen Stellen ein blassblaues. WACH's Leuchtstein a ein blaues, b ein weifses, c ein lebhaft grünes, stellenweise bläuliches, d ein hochgelbes und e ein weifses Licht; die mit arseniksaurem Ammoniak betropfte Stelle f erscheint feuerroth mit grünem Saume, die mit salzsaurem Antimonoxyd g gelbroth mit lichterem Saume; die mit Zinkvitriol h schwach leuchtend, mit lebhafter bläulicher Lichtzone, die mit schwefelsaurem Kadmium i hellgelb mit bläulicher Einfassung und die mit Chlorzinn k mit schwachem gelblichem Lichte und leuchtendem Saume. Da der Saum meistens am lebhaftesten leuchtet, so scheint ein Minimum Metallsalz am geeignetsten, die Leuchtkraft des Phosphors zu verstärken. WACH.

Diese Farbe steht in keiner Beziehung zu der Farbe des Lichts, mit welchem der Leuchtstein zum Phosphoresciren gebracht wurde. So leuchtet der mit dem blauen oder violetten Strahle insolirte Diamant oder Bologneser Leuchtstein mit gelbrothem und Canton's Phosphor mit hellgelbem oder rosenrothem Lichte. Hieraus schliefst GROTTHUSS, der Leuchtstein habe das Vermögen, farbloses Licht in gefärbtes, und gefärbtes in anders gefärbtes oder in farbloses zu verwandeln, und er sucht den Unterschied dieser verschiedenen Strahlen nur in der verschiedenen Schnelligkeit der oscillatorischen lateralen Bewegung der Strahlen, da die Schnelligkeit der geraden, propagativen Bewegung dieselbe sei.

Das Leuchten zeigt sich in allen durchsichtigen Medien, die den Leuchtstein nicht zerstören; der Diamant leuchtet in Wasser, Wasserstoffgas, Stickgas, Salpetergas, HEINRICH; der Chlorophan in Wasser, GROTTHUSS; der Canton'sche Phosphor im luftleeren Raum und in allen Gasarten, nur zerstören die sauren bald, und das Chlorgas sogleich, seine leuchtende Eigenschaft, DESSAIGNES; dessgleichen in Wasser und Weingeist, GROTTHUSS. Realgar- und Antimon-Leuchtstein, lange Zeit unter Wasser aufbewahrt, behalten ihre Leuchtkraft durch Insolation; ersterer leuchtet nicht lebhafter in Sauerstoffgas, als in Luft. OSANN.

Das Leuchten zeigt sich nach HEINRICH bei — 12° eben so gut, wie bei + 25°. Höhere Temperatur verstärkt und verkürzt das Leuchten; hat ein Körper, wie Canton's Phosphor, Chlorophan, bei einer gewissen Temperatur ausgeleuchtet, so leuchtet er wieder, selbst nach Monaten, bei Erhöhung derselben, z. B. durch die Wärme der Hand, Siedhitze, An-

nähern eines heifsen Eisens, dann aber bedarf er wieder der Insolation, um von Neuem zu leuchten. CANTON, GROTTHUSS, OSANN. Canton's Phosphor, in einer Kältemischung insolirt und in dieser ins Dunkle gebracht, leuchtet so stark, wie bei gewöhnlicher Temperatur insolirter und ins Dunkle gebrachter; hat er aber in der Kältemischung zu leuchten aufgehört, so fängt er bei gewöhnlicher Temperatur nochmals für kurze Zeit zu leuchten an. E. BECQUEREL. — Bologneser Leuchtstein, nach 3) bereitet, auf einem Teller verbreitet, den man auf der flachen Hand trägt, lässt gleichsam die Finger durch den Teller leuchten, weil, da, wo ihre Wärme durch den Teller übertritt, der Leuchtstein lebhafter leuchtet. DAGUERRE.

Durchscheinende Substanzen, wie Marmor, leuchten auch auf dem während des Phosphorescirens geschlagenen frischen Bruche.

Sämmtliche Leuchtsteine behalten ihr Vermögen zu phosphoresciren, wenn sie nicht chemisch verändert werden, daher einige, wie der Bologneser und Canton'sche Leuchtstein, in zugeschmolzenen Röhren aufbewahrt werden müssen. Einige von ihnen, wie Diamantpulver, Chlorophan, gemeiner Flussspath, und schwefelsaures Kali verlieren dies Vermögen durch Glühen; sie erhalten es aber wieder, wenn man einen elektrischen Schlag durch sie hindurch gehen lässt. DESSAIGNES, GROTTHUSS.

Statt durch Insolation, können dieselben Körper auch durch elektrisches Licht zum Phosphoresciren gebracht werden, indem man einen Entladungsschlag durch sie hindurch gehen lässt; Canton's Phosphor wird schon leuchtend, wenn er sich in einer ungefärbten oder blauen gläsernen Röhre befindet, über die man den elektrischen Schlag leitet (in einer gelbrothen Röhre wird er nicht leuchtend). SEEBECK. Die Intensität des Leuchtens wächst bis zu einem gewissen Grade mit der Stärke des Schlages; bald zeigt sich nur ein Lichtstreifen nach dem Laufe des Funkens, bald leuchtet die ganze Masse. HEINRICH. Das durch Elektricität hervorgebrachte Leuchten hat dieselbe Farbe und Dauer, wie das durch Insolation hervorgebrachte, DESSAIGNES; nach GROTTHUSS ist es lebhafter. — Der elektrische Funken bewirkt das Leuchten nicht durch Erschütterung oder elektrische Einwirkung, sondern durch sein Licht. Canton's Phosphor oder grüner Flussspath wird leuchtend, wenn der Funken einer elektrischen Batterie von 2 Quadratmeter Oberfläche in einer Entfernung von 1 Decimeter bis 3 Meter (wo die elektrischen Erscheinungen nicht mehr wahrnehmbar sind) darüber schlägt; jedoch um so schwächer, je gröfser die Entfernung. Aber mehrere Funken in gröfserer Ferne machen so leuchtend, wie 1 Funken in der Nähe. Befindet sich der dem elektrischen Funken dargebotene Canton'sche Phosphor unter rothem Kupferoxydul-Glas oder unter gelbgrünem Glas, so wird er nicht leuchtend; unter blauem Glase wird er sehr schwach leuchtend, unter violettem oder farblosem etwas mehr (um so mehr, je dünner die Scheibe 1), aber lange nicht so stark, als wenn er unbedeckt in gleicher Entfernung dem Funken ausgesetzt wird. E. BECQUEREL. Unter einer Scheibe von Bergkrystall, klarem Rauchtopas oder Gyps (Marienglas) wird der Canton'sche Phosphor viel stärker leuchtend, als unter einer selbst dünnern, farblosen Glasscheibe; der Phosphor wird auch leuchtend, wenn er mit 2 Scheiben von Bergkrystall bedeckt ist, zwischen denen sich Wasser befindet. Bedeckt man ihn mit undurchsichtigem Papier, welches eine Oeffnung von 1 Millimeter Durchmesser hat, und lässt den Funken über diese schlagen, so bemerkt man nach Hinwegnahme des Papiers im Dunkeln, dass zuerst das Leuchten nur auf einen kleinen Kreis beschränkt ist, sich von da allmälig über sämmtlichen Phosphor verbreitet, dann abnimmt und aufhört. BIOT u. E. BECQUEREL.

b. Lichtentwicklung, hervorgebracht durch Einwirkung der Wärme.

Fast alle Körper, welche des Leuchtens durch Insolation fähig sind, und bei gewöhnlicher Temperatur zu leuchten aufgehört haben, und noch mehrere andere leuchten, wenn man sie im Dunkeln erwarmt. Es scheint daher, dass sie bei der gewöhnlichen Temperatur eine gewisse Menge Licht zu innig gebunden enthalten, als dass dieses schon vermöge seiner bloſsen Elasticität im lichtleeren Raume entweichen könnte; dass aber die Fähigkeit der Körper, das Licht zu fesseln, mit einer höheren Temperatur abnimmt.

Die Stoffe, welche die Phosphorescenz durch Erwärmung zeigen, sind nicht nur fast alle die, welche dieselbe durch Insolation zeigen, sondern auch diejenigen Diamante, welche nicht durch Insolation leuchten, Heinrich; ferner Baryt, Strontian, Kalk, Bittererde, Alaunerde, Apatit, die Feile sehr vieler Metalle, (am stärksten leuchtet Zink und Antimon, am schwächsten Gold und Silber; sehr schwach leuchtet nach Dessaignes, nicht nach Heinrich, auch Quecksilber), sehr viele schwere Metalloxyde und Metalloxydhydrate, fast sämmtliche erdige Fossilien, wie rother Sapphir, Bergkrystall, rother Feldspath, rother Glimmer, Asbest, Speckstein, Wedgwood; Wernerit, Dipyr, Tremolit, Kreuzstein, Hauy; Schwerspath, Anhydrit, Bitterspath, Datolith, grüner Sapphir, brauner Demantspath, gemeiner Quarz, Amethyst, grauer Hornstein, blauer, gelber und weiſser Topas, Rubellit, Cyanit, Spodumen Petalit, Sodalith, grüner, brauner und schwarzer Glimmer, Lasurstein Obsidian, Mesotyp, Tafelspath, Augit, glasiger Strahlstein, Sphen, Anatas, schwarzer Titansand, Tungstein, Bleivitriol, arseniksaures Blei Rothgiltigerz, Brewster; Barytocalcit, Children (*Ann. Phil.* 24, 115) —Schwefelsaures Chinin und schwefelsaures Cinchonin leuchtet bei gelinden Erwärmen; Guajakharz, Mastyx, Sandarach, Olibanum, Myrrhen, Galbanum und Ammoniakharz bei ihrem Schmelzpunct, arabisch Gummi, Eibischwurzel und florentinische Veilchenwurzel erst bei einer Hitze, bei de sie sich zu verkohlen anfangen, also wohl in Folge einer langsame Verbrennung. Jonas (*Br. Arch.* 17, 250). Vergl. Böttger S. 191. Auch Wachs, fette und flüchtige Oele und viele andere organische Körpe leuchten beim Erhitzen, jedoch in Folge einer langsamen Verbrennung dasselbe gilt wohl auch vom Leuchten der Feile vieler Metalle, welche wohl theils vom Verbrennen der Metalle, theils des anhängenden Oel abzuleiten sein möchte. — Ebenfalls auf einer chemischen Verbindun beruhend ist wohl das von Döbereiner (*Schw.* 41, 221) beim Erhitze von chlorsaurem Kali mit Braunsteinpulver (oder mit feinem Quarzsand Schweigger) in einer Glasröhre bemerkte Funkensprühen.

Der Phosphorescenz durch Erwärmen sind nicht fähig: Körpe welche bei höherer Temperatur schmelzen, oder sich verflüchtigen, wi Kali- und Natron-Hydrat, Salpeter, salpetersaurer Strontian und Kal und Ammoniaksalze, welche höchstens bei gelinder Erwärmung ein we nig leuchten, Dessaignes; desgl. alle nicht verbrennliche Liquid Heinrich.

Die niedrigste zur Hervorbringung des Leuchtens erforderliche Tem peratur ist nicht nur bei den verschiedenen Materien, sondern auch b verschiedenen aus derselben Materie bestehenden Individuen verschiede Bei Canton's Phosphor, Chlorophan (Pallas), manchem Diamant un weiſsem Topas (*J. Phys.* 55, 60), die bei der gewöhnlichen Temperat

aufgehört haben, im Dunkeln zu leuchten, reicht schon die Wärme der Hand oder Anhauchen, bei ersterem auch Eintauchen in Vitriolöl oder Salpetersäure, welche Erwärmung veranlassen, hin, um Licht zu entwickeln; beim gewöhnlichen Flussspath muss die Erwärmung betragen 63 bis 100° C., beim Phosphorit von Estremadura und Adular 100°, beim Diamant 100 bis 250°, bei den natürlichen Formen des kohlensauren Kalks 200 bis 325°, bei den Steinen aus dem Kieselgeschlechte 250 bis 375°, bei den Oelen 94 bis 250° C. Hierbei ist es gleichgültig, ob der Körper sich in Stücken oder in Pulverform befindet, und ob die erhitzte Unterlage aus Glas, Thon, Porcellan, Eisen, Kupfer, Silber, Quecksilber oder Zinn besteht, oder ob der Körper in heifses Wasser geworfen wird.

Körper, die durch Insolation stark phosphoresciren, leuchten auch in der Regel bei der Erwärmung stark, und umgekehrt; doch auch die Phosphorescenz der harten Steine durch Erwärmung ist meistens beträchtlich. Je länger ein Körper durch Insolation leuchtend wird, desto länger leuchtet er in der Regel auch durch Erwärmung, und bei einerlei Körper dauert das durch Erwärmung hervorgebrachte Leuchten länger, als das durch Insolation hervorgebrachte, mit Ausnahme des Diamants, Flussspaths, Canton'schen Phosphors und anderer durch Insolation sehr lange leuchtender Körper, welche durch Erwärmung gerade kürzer leuchten. Auch steht die Intensität des Lichts in geradem, seine Dauer in verkehrtem Verhältnisse mit dem angewandten Temperaturgrade.

Bei den meisten Körpern ist das Licht sanft ausströmend; bei den Metallfeilen und einigen schweren Metalloxyden und Metallsalzen ist es funkelnd. Dessaignes. Die Farbe des Lichts steht in keiner Beziehung zur Farbe des Phosphors und ist mannigfaltiger, als bei der Insolation, theils weifs, theils violett, blau, grün, gelb, röthlich; derselbe Körper zeigt oft mehrere dieser Farben in den verschiedenen Zeiten der Erwärmung, bald in der eben angegebenen, bald in der verkehrten Ordnung, doch so, dass immer einige Farben übersprungen werden. Heinrich. — Das ausströmende Licht lässt sich wie gewöhnliches Licht durchs Prisma in ein Farbenspectrum zerlegen. Dessaignes.

Die unorganischen Körper leuchten gleich gut in Luft, Sauerstoffgas, Stickgas, Wasserstoffgas, kohlensaurem Gas, im luftleeren Raum, in Wasser und Oel; die organischen leuchten dagegen nur in der Luft und noch besser im Sauerstoffgas, ihr Leuchten ist daher zu den Verbrennungserscheinungen zu zählen. Dessaignes. Nur beim Leinöl unterschied Dessaignes ein schon bei 125° sich auch im kohlensauren Gase einstellendes schwächeres Leuchten von dem stärkern Leuchten, welches bei höherer Temperatur und nur bei Zutritt von Sauerstoff sich zeigt. Das Leuchten des siedenden Leinöls hört beim Auspumpen der Luft mittelst der Luftpumpe auf, und beginnt wieder beim Zulassen von Luft. Grotthuss. — Das Chinin, schwefelsaure Chinin und schwefelsaure Cinchonin leuchtet nicht sowohl während des Erwärmens (auf Papier über einer Lampe), als vielmehr 30 bis 40 Secunden nach der Entfernung von der Lampe; das Leuchten beginnt am Rande, schreitet gegen die Mitte fort, und dauert oft einige Minuten. Andere Chininsalze und andere organische Salzbasen zeigen kein Leuchten. R. Böttger (*Ann. Pharm* 33, 342). — Auf Papier kann man mit einem heifsen, nicht glühenden, Eisen leuchtende Buchstaben schreiben; so leuchten auch die von erhitztem Papier aufsteigenden Dämpfe in Berührung mit einem heifsen Eisen; auch Holz und Zucker, mit einem heifsen Eisen berührt, leuchten. Grotthuss. — Ein Talglicht, im Dunkeln so ausgelöscht, dass kein Funken übrig bleibt, zeigt noch einige Augenblicke schwaches Leuchten des Dochtes. Streicht man auf sehr heifses, im Dunkeln nicht leuchtendes, Eisen Schwefel, Wachs, Talg, fettes Oel, Campher, Harz, Federharz, oder bringt es an Gummi, Stärkmehl, Baumwolle, Hanf, Leinen, Papier, Seide, Wolle, Leder, Horn, Federn, oder lässt daran ölbildendes Gas oder

Aetherdampf aufsteigen, so zeigt sich eine verschieden starke, blasse, blauweifse, leckende Flamme. Talg, Papier und Cacaobutter zeigen das Leuchten bei 149°, Wachs erst bei 204° C. WILLIAMS (*Pogg.* 39, 490; auch *J. pr. Chem.* 6, 92).

Haben die Körper bei einer gewissen Erwärmung zu leuchten aufgehört, so leuchten sie wieder bei stärkerer; sie müssen aber dann immer wieder dem Lichte ausgesetzt werden, wenn sie die Phosphorescenz durch Erwärmung wiederholt zeigen sollen. Realgar- und Antimon-Leuchtstein, im bedeckten Tiegel bereitet und im Dunkeln erkaltet, leuchten nicht beim Erwärmen, aber dem Licht dargeboten, dann im Dunkeln auch lange Zeit aufbewahrt, leuchten sie beim Erwärmen. OSANN. — Zu starkes Erwärmen bringt zwar ein augenblickliches sehr lebhaftes Leuchten hervor, benimmt aber mehreren Körpern, wie den schweren Metallen, ihren Oxyden und Salzen die Eigenschaft, in der Folge wieder zu leuchten; so leuchtet schon die Metallfeile nicht, wenn man während dem Feilen zu stark aufgedrückt hat. DESSAIGNES. Vielen andern Körpern kann man die Fähigkeit beim Erwärmen zu phosphoresciren durch halbstündiges Rothglühen nehmen, z. B. den Edelsteinen, dem Glase, dem Quarz, Thon, Talk, Schwerspath, Strontianit, kohlensaurem Kalk, Flussspath und mehreren andern Salzen der Alkalien und Erden, die zum Theil durch Glühen ihr Krystallwasser verlieren. Die Leuchtkraft wird aber wieder hergestellt durch elektrische Schläge, auch wenn man sie durch ihr mit Wasser zu einem Teig gemachtes Pulver leitet (so bei kohlensaurem Kalk, Flussspath, Schwerspath); bei den Salzen, die durch Glühen ihr Krystallwasser verloren haben, schon durch Aussetzen an die Luft, Anhauchen oder Befeuchten (und zwar leuchten einige Salze nach dem Befeuchten mit Wasser wieder durch Wärme, wiewohl schwach, ohne dass man sie zuvor dem Lichte aussetzt, DESSAIGNES, GROTTHUSS); bei Strontianit und kohlensaurem Kalk durch Weifsglühen. HEINRICH, DESSAIGNES. — Chlorophan, der durch Glühen seine Leuchtkraft verloren hat, liefert durch Auflösen in Salzsäure und Abdampfen Krystalle von Flussspath, welche beim Erwärmen nicht oder sehr wenig leuchten, während frischer Chlorophan, oder geglühter, welchem durch den elektrischen Funken die Leuchtkraft wiedergegeben ist, auf dieselbe Weise mit Salzsäure behandelt, Krystalle liefert, die beim Erwärmen leuchten. Bringt man geglühten und ungeglühten Chlorophan in Salzsäure, und fällt ihn durch Ammoniak, so leuchtet der Niederschlag des ersteren beim Erwärmen mit schwach bläulichweifsem, des letzteren mit lebhaft smaragdgrünem Lichte. Schlägt man die salzsaure Auflösung des ungeglühten Chlorophans durch Schwefelsäure nieder, so leuchtet der erhaltene Gyps fast so lebhaft, wie der Chlorophan, nur mit etwas anderem Lichte; fällt man gewöhnlichen salzsauren Kalk durch Schwefelsäure, so erhält man als Niederschlag einen Gyps, der gar nicht leuchtet. GROTTHUSS. — Löst man auf der einen Seite geglühtes, auf der andern geglühtes und hinterher elektrisirtes Kochsalz in Wasser auf und dampft beide Auflösungen ab, so dampft letztere Auflösung unter Auswittern schneller ab, und liefert ein beim Erwärmen lebhafter leuchtendes Salz. GROTTHUSS. — Baryt, Strontian, Kalk, Bittererde, Alaunerde und Kieselerde verlieren durch Glühen nicht die Eigenschaft beim Erwärmen zu leuchten. DESSAIGNES.

PEARSALL liefs bei den folgenden Versuchen durch die auf Elfenbein befindliche Substanz einen oder mehrere Schläge einer Leidner Flasche von 2 Quadratfufs gehen (er fand übrigens, dass wenn der Funken über die in einem Glase eingeschlossene Substanz hinweggeht, dieselbe Wirkung erhalten wird, während das lebhafte Licht einer zwischen den Polardräthen einer 100 plattigen Volta'schen Säule weifsglühenden Kohle kaum merklich wirkt). Chlorophan, durch Glühen seiner Leuchtkraft beim Erwärmen beraubt, erhält sie durch 2 tägiges Aussetzen an das Sonnenlicht nicht wieder, aber fast vollständig durch einen elektrischen Schlag (mit grünem Licht) und noch stärker durch wiederholte. Ge-

wöhnlicher Flussspath, nach dem Glühen elektrisirt, leuchtet beim Erwärmen gut, wenn man ihn wochenlang im Dunkeln aufbewahrt, aber fast gar nicht, wenn man ihn diese Zeit hindurch nach dem Elektrisiren der Sonne aussetzt. Apatit, nach dem Glühen elektrisirt, leuchtet mit citrongelbem Lichte. Ungeglühter Flussspath, der beim Erwärmen nicht leuchtet, erhält diese Eigenschaft in um so höherm Maafse, je mehr elektrische Schläge er erhält. Ungeglühter Flussspath, welcher beim Erwärmen leuchtet, entwickelt nach der Einwirkung elektrischer Schläge ein lebhafteres (bei wiederholten Schlägen dem des Chlorophans nahe kommendes Licht und mit andern Farben, als vor dem Elektrisiren. Kieselerde- und Alaunerde-haltige Mineralien, die für sich beim Erwärmen nicht leuchten, erhalten durch elektrische Schläge keine Leuchtkraft. Leuchtender Apatit oder Flussspath, in Salzsäure gelöst, geben mit Ammoniak einen Niederschlag, der weder nach dem Trocknen, noch nach dem Glühen und Elektrisiren beim Erwärmen leuchtet; aber ein aus phosphorsaurem Kalk bestehender Harnstein, auf dieselbe Weise behandelt, wird leuchtend. Auch die Krystalle von Fluor-Calcium, welche die salzsaure Lösung des Flussspaths absetzt, leuchten beim Erwärmen. Pearsall.

c. *Lichtentwicklung durch mechanische Gewalt.*

Es leuchten durch Reiben oder Stofs fast dieselben Stoffe, welche durch Insolation, oder Erwärmung leuchten. Wahrscheinlich entwickelt sich hierbei dasselbe gebundene Licht aus ihnen, welches auch bei der Erwärmung frei wird, wesshalb auch mit der Temperaturerhöhung die Lebhaftigkeit des durch den Stofs entwickelten Lichts zunimmt. — Becquerel (*Ann. Chim. Phys.* 22, 33) leitet das durch Druck entwickelte Licht von Elektricität ab; stofsen z. B. auf der See 2 Eismassen zusammen, so werden sie durch den starken Druck in einen entgegengesetzt elektrischen Zustand gebracht; hört dann der Druck auf, so vereinigen sich die 2 entgegengesetzten Elektricitäten wieder und erzeugen so Licht. — In der That ist manche Lichtentwicklung durch Reiben ausgemacht elektrischer Natur, wie die des schwefelsauren Chinins. Aufserdem erzeugt der Druck Wärme, welche Phosphorescenz durch Erwärmung erregen kann; auch giebt es nach Heinrich vielleicht ein *Trennungslicht,* d. h. Lichtentwicklung in Folge aufgehobener Cohäsion, beim Spalten, Zerreifsen oder Brechen; in wenigen Fällen, wie beim Schwefelkies, ist die Lichtentwicklung Folge einer Verbrennung. Dass das beim Aneinanderreiben von Feuersteinen entwickelte Licht elektrisches sei, sucht R. Böttger (*Pogg.* 43, 655) daraus zu beweisen, dass es gleich diesem die Farben des Farbenkreisels erkennen lässt; Doppler (*Pogg.* 49, 505) findet diesen Beweis nicht genügend.

Feste Körper.

Leuchten beim Zerreifsen, Spalten, Brechen. — Boraxsäure, nach dem Schmelzen erstarrend, zerspringt beim Erkalten und zeigt dabei längs der Risse ein selbst bei Tage bemerkbares Licht. Dumas (*Ann. Chim. Phys.* 32, 335; auch *Pogg.* 7, 535). Schwefelsaures Kali, mit Weinstein und wenig Kochsalz zusammengeschmolzen, zerspringt ebenfalls beim Erkalten unter Lichtentwicklung. Schiller (*Taschenb.* 1791, 54). Die Glastropfen leuchten beim Zerspringen fast immer. Heinrich. Beim Spalten des russischen Glimmers erhält man Funken, die 0,1 Zoll weit überspringen. Heinrich. Trennt man 2 durch eine Auflösung von Federharz in Steinkohlentheer zusammengeklebte Stücke Zeug rasch, oder zerreifst man rasch Baumwollenzeug, so nimmt man im Dunkeln Licht wahr. (*Ed. Phil. J* 10, 185). (Beim Zerreifsen von Stricken, seidenen Schnüren, Drähten und beim Spalten von Holz kein Licht).

Cylinder folgender meist krystallischer Körper leuchten beim Brechen, wofern kein reiner Bruch erfolgt, sondern Stücke abspringen, oder Risse entstehen: Flussspath, Steinsalz, schwefelsaures Kali, Bergkrystall, Rosenquarz, Hyalith, Topas, Cyanit, Adular, Labrador, glasiger Tremolit, Zeolith, gelbe Blende und Zucker, besonders Canarien- und Kandis-Zucker; sie geben ein noch viel lebhafteres Licht beim Zerstofsen im Mörser. Gereinigter Weinstein, Seignette-Salz und Glasröhren leuchten undeutlich beim Brechen, Alaun, Borax und Glaubersalz gar nicht, aber diese alle beim Zerstofsen. HEINRICH. Weinsäure leuchtet beim Zerstofsen. MORION (*J. Chim. med* 3, 287); desgl. grofse Massen von Ochsen- und Hammel-Talg beim Zerschlagen. BAUERNFEIND (*Kastn. Arch.* 18, 370).

Leuchten durch Reibung. — Beim Reiben an einander leuchten: Die des Leuchtens durch Insolation oder Erwärmung fähigen Diamante, chlorsaures Kali, Schwerspath, Strontianit, gebrannter Kalk, Canton'scher Leuchtstein, Flussspath, mancher salinischer Marmor, Dolomit, Arragonit, Anhydrit, Homberg'scher Phosphor, Phosphorit von Estremadura, Glas, Porcellan, alle Edelsteine und glasartige Steine (am stärksten von ihnen Milchquarz und Adular, am schwächsten Jaspis), Blende, Calomel (vgl. CASTILLO *J. Pharm.* 13, 158), Sublimat, schwefelsaures und phosphorsaures Quecksilber, Hutzucker, Kandiszucker und Harze. DESSAIGNES. — Ferner: Salmiak, Salpeter, Alaun und Kupfervitriol (diese nur nach dem Trocknen, noch warm an einander gerieben), Borax, Steinsalz, Witherit, Doppelspath, Kalkspath, mancher körnige Kalkstein, mancher Alabaster, Flussspath, Apatit, Pharmakolith, Bergkrystall, Quarz, Amethyst, Achat, Chalcedon, Hornstein, rother und Band-Jaspis, Opal, Korund, Topas, Adular, gemeiner Feldspath, Labrador, Lasurstein, Turmalin, Pyrop, Wetzschiefer, elastischer Stein, gebranntes Töpfergeschirr, Galmei, Schwefelkies (dieser leuchtet durch Verbrennung), Zinnstein, Magneteisenstein und Blutstein. HEINRICH. Aufserdem leuchten: Feuchte Krystalle von salpetersaurem Baryt (nicht trockne) beim heftigen Gegeneinanderwerfen. A WERNER (*J. pr. Chem.* 14, 249); Mannazucker und die sogenannten Sousresines, BONASTRE (*J. Pharm.* 10, 191); auch leuchtet nach MILLS (*Ann. Phil.* 23, 235) zur Trockne abgedampfter und bis zu 121° C. erhitzter essigsaurer Kalk beim Reiben mit einem Spatel.

Nicht leuchtend zeigen sich alle Metalle, alle Schwefelmetalle, aufser Blende; Kali- und Natron-Hydrat; alle Ammoniak-, Kali- und Natron-Salze, mit Ausnahme des chlorsauren Kali's; Gyps; alle schwere Metalloxyde; alle Steine, welche viel schweres Metalloxyd enthalten; alle schwere Metallsalze, mit Ausnahme der erwähnten Quecksilbersalze; alle Pflanzenstoffe, aufser Zucker, Harz und einige Flüssigkeiten; alle thierische Stoffe. DESSAIGNES. Ferner: Schwefel, Bologneser Leuchtstein, Cyanit, Speckstein, Kalk, Meerschaum, Asbest, Zähne, Knochen, Geweihe, Hörner und Bernstein. HEINRICH.

Ungefähr dieselben Körper geben auch Licht beim Reiben mit Bergkrystall, mit einer Radirnadel oder an einem umlaufenden Schleifstein; an letzterem leuchten aufserdem auch Serpentin, Zeolith, Realgar, Eisenspath, Bleispath, Bleiglanz und Seignettesalz, und das sonst schwächere gelbe Reibungslicht ist am Schleifstein feuerroth. Auch bei grofsen Schleifsteinen tritt keine bedeutende Erhitzung ein (?), denn die abspringenden Flussspathstücke hören gleich zu leuchten auf. HEINRICH.

Diamante, die durch Reiben nicht leuchtend werden, werden es, wenn man sie stark an einander reibt, wodurch sich feine Sprünge im Innern bilden. DESSAIGNES.

Beim Aneinanderreiben vieler leuchtender und auch nicht leuchtender Substanzen zeigt sich ein besonderer Geruch; beim Aneinanderreiben von Quarz in der Luft wird ein schwarzes Pulver abgerieben, im Wasser ein weifses. DESSAIGNES.

Das Leuchten findet auch statt im luftleeren Raume und in Wasser, wenn dieses nicht auflösend einwirkt.

Das Licht ist weifs, gelb, roth, blau, je nach der Natur der Stoffe; seine Dauer ist meistens nur augenblicklich; nur der geriebene Diamant leuchtet 1 Minute lang, und auch der Adular leuchtet längere Zeit und durch die ganze Masse, wenn er durch den Stofs Sprünge bekommen hat. Dessaignes. Die Stärke des Lichts ist bei demselben Körper desto gröfser, je mehr er zuvor erwärmt wu de; nur, wenn der Körper bis zum Rothglühen erhitzt ist, so zeigt er kein Leuchten mehr. Ein stark erkälteter Körper zeigt auf den Stofs gar kein oder nur schwaches Leuchten. Dessaignes.

Beim Reiben mit der Schreibfeder leuchten: Apatit, Flussspath, Bergkrystall, Quarz, Achat, Chalcedon, Lasurstein (diese 5 nur auf frischem Bruch), Kieselschiefer, Feldspath, Glimmer, Tremolit, sogen. krystallisirter und anderer Sandstein, Steinmark und weifser Thon, Heinrich; Canton'scher und Homberg'scher Phosphor, Dolomit, manche Blenden, Sublimat und Hutzucker. Dessaignes. Der Diamant allein leuchtet schon mit Wolle oder einer Bürste gerieben. Dessaignes.

Beim Reiben in einer Schale leuchtet bei 100° schwefelsaures Cinchonin und noch stärker schwefelsaures Chinin, mit grünlichem Lichte, und sie werden dabei positiv elektrisch. Callaud, Stratingh.

Beim Schlagen mit einem hölzernen oder stählernen Hammer leuchten alle Edelsteine (aufser Diamant), Marmor, manche Blenden und Hutzucker. Dessaignes.

Leuchten durch Druck des Pulvers. — Auf dem Ambos unter dem Hammer oder im Compressions-Feuerzeug leuchtet das Pulver von Arragonit, Kalkspath, Marmor, Kalkstein, Kreide, Apatit, Alabaster, Flufsspath, Bergkrystall Amethyst, Chalcedon, Feldspath, Glimmer, Chloritschiefer, Tremolit, und sehr schwach das von Agalmatolith und Speckstein. Es sind dieselben Körper, die durch Wärme leuchten, und die durch den Druck erzeugte Wärme ist die Ursache des Leuchtens. Heinrich.

Erhitzt man Schwerspath, kohlensauren Baryt und Strontian, Kalkstein, Kreide, Dolomit, Canton's und Homberg's Phosphor und Bittererde bis zum Roth- oder Weifs-Glühen, und schlägt sie, sobald sie nicht mehr glühen, so zeigt sich ein länger dauerndes Leuchten. Diese Lichtentwicklung ist vielleicht von einer anderen Art. Dessaignes.

Tropfbare Flüssigkeiten.

Wasser, wässriges Kali, Essigsäure, Weingeist, Aether, flüchtiges Oel und Olivenöl leuchten, im gläsernen Compressionsfeuerzeug rasch zusammengepresst, Dessaignes. Desgleichen Salzlösungen, Heinrich. Das Licht zeigt sich am stärksten in dem Theil der Flüssigkeit, der vom Kolben am entferntesten ist und verschwindet rasch. Der Versuch lässt sich mit demselben Wasser mehrmals nach einander wiederholen, wobei seine Temperatur um 5° C. steigen kann. Heinrich.

Elastische Flüssigkeiten.

In dem gläsernen Compressionsfeuerzeug leuchten nach Saissy und Dessaignes blofs Luft, Sauerstoffgas und Chlorgas, nach Heinrich aber auch Wasserstoff-, Stick-, Stickoxydul- und kohlensaures Gas (die Angabe, dass das Wasserstoffgas das Licht am leichtesten und dabei zugleich am meisten Wärme zeige, lässt vermuthen, dass es Luft beigemengt enthielt, Gm.). Die Lichtentwicklung erfolgt sicherer, wenn sich am Kolben ein Schwamm, mit Wasser oder besser Alaunlösung benetzt, oder feine Asbest- oder Glas-Fäden befinden, wegen Spitzenwirkung, Schweigger (*Schw.* 40, 10); Platinschwamm am Kolben begünstigt nicht die Lichterscheinung, Pfaff (*Schw.* 40, 1). Thenard (*Ann.*

Chim. Phys. 44, 181; auch *Pogg.* 19, 442) leitet dieses Licht blofs von der Verbrennung des zum Einschmieren gebrauchten Fettes und des Leders des Kolbens in den comprimirten Gasen ab, daher man es auch bloss bei Luft, Sauerstoffgas und Chlorgas wahrgenommen habe. Ist der Kolben von Filz, mit Messing bedeckt, und mit Wasser befeuchtet, so zeigt sich kein Licht, aufser wenn der Filz nicht genug befeuchtet, oder das Rohr durch Kalilösung nicht sorgfältig von Fett befreit ist. — Da sich das Leuchten der Gase nur bei sehr genauem Anschliefsen des Kolbens zeigt, wie es durch Wasser minder leicht zu erhalten ist, und da einige der folgenden Erfahrungen für die Lichtentwicklung bei der Compression der Gase sprechen, so scheint die Sache noch nicht abgethan. Gm.

Knallbomben (d. h. fast luftleere, zugeschmolzene Glaskugeln), die man auf den Boden fallen lässt, zeigen beim Zerspringen ein schwaches weifses Licht, Helwig (*Gilb.* 51, 112). — Die Dampfkügelchen (Weingeist haltende Glaskugeln, die man durch Erhitzen zersprengt) geben kein Licht. Heinrich.

Luftpumpen-Licht. Ein mit einer starken Blase überbundener und exantlirter Cylinder zeigt sich bei dem durch den Luftdruck bewirkten Reifsen der Blase im Dunkeln mit einem weifsen, um so helleren Lichte gefüllt, je luftleerer der Cylinder gemacht war. Dessaignes (*Gilb.* 49, 310), Heinrich. Ohne Zweifel rührt dieses Licht von der Compression her, welche die sehr verdünnte Luft des Cylinders und die zuerst einströmende durch rasch nachfolgende erleidet. Deparrieux nahm Licht wahr beim Platzen einer luftvollen verschlossenen Glaskugel unter einer exantlirten Glocke.

Windbüchsen-Licht. Beim Losschiefsen der Windbüchsen zeigt sich an der Mündung des Rohres bisweilen Licht; nach Leyser (*Gilb.* 8, 340) blofs bei eisernem Laufe, nicht wenn er mit Messing gefüttert ist. Nach Heinrich muss die Büchse ihre volle Ladung haben, und nur ungefähr die 2 ersten Ladungen sind von Licht begleitet, man schiefse mit oder ohne Kugel; das Licht zeigt sich auch, wenn der eiserne Lauf mit Blei gefüttert ist und am deutlichsten, wenn er aus Glas besteht; es zeigt sich nicht bei zu weitem Lauf, aufser wenn dieser durch einen gespaltenen Ladestock theilweise gefüllt wird. Nach Leyser und vorzüglich nach Hart (*Qu. J. of Sc.* 15, 64) zeigt sich das Licht nur dann, wenn der Lauf etwas Staub enthält, oder man in denselben Pulver von Flussspath oder Zucker bringt; hiernach wäre Reibung die Ursche dieses Lichts. Nach Schweigger (*Schw.* 40, 22) veranlasst eine Quarzdruse oder ein zusammengewundener Metalldrath, vor die Mündung des Laufes gehalten, die Lichterscheinung.

Es zeigt sich Licht bei der plötzlichen Zersetzung von Wasserstoffhyperoxyd, Iodstickstoff, Chlorstickstoff und Chloroxyd; es werden hierbei rasch Gase frei, welche wahrscheinlich durch Compression der umgebenden Luft, oder des noch nicht zersetzten Theils der gasförmigen Verbindung selbst, das Licht entwickeln.

d. *Lichtentwicklungen beim Krystallisiren.*

Mehrere Salze, aus ihrer Auflösung in Wasser krystallisirend, so wie die aus der Dampfform in Krystallgestalt übergehende Benzoesäure zeigen hierbei oft ein lebhaftes funkelndes Leuchten, während dieselben Materien in andern Fällen, unter scheinbar gleichen Umständen, nichts der Art zeigen. Wahrscheinlich beruht diese Erscheinung jedesmal auf dem Uebergang aus dem amorphen in den krystallischen Zustand, und sie schliefst sich an das Leuchten der krystal-

lisirenden arsenigen Säure (S. 101) und das Erglimmen amorpher Körper beim Erhitzen (S. 102) unmittelbar an.

Pickel bemerkte bei der Krystallisation des schwefelsauren Kali's in allen Theilen des Kessels blitzähnliche Erscheinungen, 1 Stunde anhaltend. — Schönwald sah beim Abdampfen und Krystallisiren einer Lösung von 1 Theil Kochsalz auf 1 bis 2 Theile schwefelsaures Kali Funken herausfahren, und fand die entstandenen Krystalle beim Reiben leuchtend. — Schiller löste ein heftig geschmolzenes Gemeng von schwefelsaurem Kali, Weinstein und wenig Kochsalz in heifsem Wasser auf und filtrirte; während dem Krystallisiren fuhren mehrere Stunden hindurch Blitze durch die Flüssigkeit, und die Krystalle leuchteten noch, als er sie einige Tage später mit dem Spatel abstiefs. — Nach Giobert leuchtet das schwefelsaure Kali nicht beim Krystallisiren, wenn es schwefelsaure Bittererde beigemischt enthält; das Leuchten zeigt sich am ersten, wenn die Flüssigkeit nicht zu sehr abgedampft ist und erst beim Erkalten krystallisirt, während sich beim langsamen Verdampfen kein Licht zeigt; je gröfser die Oberfläche des Gefäfses, desto lebhafter das Licht; auch scheint vorhergehendes Aussetzen der Flüssigkeit an das Sonnenlicht das Leuchten zu verstärken; die Krystalle leuchten am stärksten nach dem Abgiefsen der Flüssigkeit, hören aber zu leuchten auf, wenn man sie auf Fliefspapier trocknet. — Krystalle, welche sich aus einer Auflösung von schwefelsaurem Kobaltoxyd und Kali bei — 12° C. abgeschieden hatten, zeigten, nach dem Abgiefsen der Flüssigkeit, ein halbstündiges Funkensprühen. Herrmann. — Die Auflösung von einigen Pfunden schwefelsaurem Kali, bei + 20° C. krystallisirend, leuchtete 2 Stunden lang; selbst in die Hand genommene Stücke der Krystallrinde fuhren zu leuchten fort, und ihr Licht verstärkte sich beim Zerreiben; fuhr man mit einem Glasstabe auf der unter der Flüssigkeit befindlichen Krystallrinde hin, so leuchteten die Striche. Als man dieselbe Salzmasse durch Erhitzen der darüber befindlichen Flüssigkeit wieder löste, und dann wieder durch Erkälten zum Krystallisiren brachte, so zeigte sich das Leuchten nicht mehr. Berzelius u. Wöhler. — Beim Verdampfen einer Auflösung von zweifach schwefelsaurem Kali in einer Porcellanschale leuchteten die sich bildenden Krystalle von einfach schwefelsaurem Kali lebhaft ½ Stunde lang, auch beim Herausnehmen aus der Flüssigkeit, und dieselbe zeigte, besonders beim Umrühren, viele leuchtende Funken. Pleischl. — Eine Auflösung von saurem schwefelsauren Kali, durch kohlensaures Kali neutralisirt, filtrirt, zum Krystallisiren abgedampft und in hölzerne und steinerne Krystallisirgefäfse vertheilt, zeigte gegen Abend in sämmtlichen Gefäfsen auf ihrer Oberfläche Funken, gleich kleinen Blitzen mit eigenthümlichem Geräusch hervortretend, mehrere Stunden lang, was mit dem völligen Erkalten aufhörte; die Mutterlauge weiter abgedampft zeigte kein Licht. Sager (*Br. Arch.* 36, 274).

Krystallisirtes einfach schwefelsaures Kali, in Wasser gelöst und durch Abdampfen zum Anschiefsen gebracht, leuchtet nie; auch nicht geschmolzenes, denn beim Erstarren erhält es krystallisches Gefüge. Aber schwefelsaures Kali mit schwefelsaurem Natron zu gleichen Atomen zusammengeschmolzen (im Verhältniss von 11 Th. : 9 Th.), liefert beim Erkalten eine nicht krystallische, rissige, bröckliche Masse von glasigem Bruch, deren sogleich bereitete gesättigte Lösung in kochendem Wasser, heifs filtrirt und langsam abgekühlt, Licht entwickelt. Die Bildung eines jeden Krystalls ist von einem starken Funken begleitet. In den ersten Stunden leuchten die Krystalle noch einmal, wenn man sie aus der Flüssigkeit nimmt und reibt, doch nicht so stark, wie während ihrer Bildung. Sie haben die Form des schwefelsauren Kalis, halten jedoch auf 2 At. schwefelsaures Kali ungefähr 1 At. trocknes schwefelsaures Natron beigemischt. Wieder in Wasser gelöst, zeigen sie beim Krystallisiren kein Licht. Löst man die Masse nicht in ganz kochendem

Wasser, und dampft man die Auflösung langsam ab, so zeigt sich kein Licht und die beiden Salze schiefsen in getrennten Krystallen an. Liegt die zusammengeschmolzene Masse 24 Stunden an der Luft, bevor man sie im Wasser löst, so zeigen sich nur wenige leuchtende Krystalle, und nach mehrtägigem Liegen, wo sie krystallisch zu werden und in die beiden Salze zu zerfallen scheint, gar keine. 3 At. schwefelsaures Kali, mit 2 At. schwefelsaurem Natron zusammengeschmolzen, liefern bei derselben Behandlung weniger Licht. Kocht man längere Zeit krystallisirtes schwefelsaures Kali mit krystallisirtem schwefelsauren Natron und Wasser, so zeigt sich beim nachherigen Anschiefsen bisweilen sehr schwaches Licht; also scheint sich beim Kochen etwas amorphes Doppelsalz gebildet zu haben. — Noch sicherer erhält man Licht, und besonders lebhaftes, wenn man 2 Th. schwefelsaures Kali mit 1 Th. Kochsalz zusammenschmelzt und wie oben behandelt; die Krystalle sind wieder die obige Verbindung von schwefelsaurem Kali mit schwefelsaurem Natron, frei von Kochsalz. Auch 8 Th. schwefelsaures Kali mit 3 Th. trocknem kohlensauren Natron zusammengeschmolzen geben ein starkes Licht (zieht man die geschmolzene Masse mit einem Gemisch von Weingeist und Essigsäure aus, um das kohlensaure Alkali zu entfernen, so bleibt schwefelsaures Natron-Kali krystallisch, und daher beim Auflösen und Krystallisiren nicht mehr leuchtend). Auch Chlorkalium, mit schwefelsaurem Natron zusammengeschmolzen, gibt die Lichterscheinung. Desgleichen eine lebhafte einfach chromsaures Kali, mit schwefelsaurem Natron zu gleichen Atomen zusammengeschmolzen, wo sich Krystalle bilden, welche gröfstentheils schwefelsaures Natron-Kali sind und nur 3 Proc. Chromsäure halten; ferner 2 Th. doppelt chromsaures Kali mit 1 Th. trocknem kohlensauren Natron, wo Krystalle von der Form des schwefelsauren Kalis anschiefsen, auf 3 At. chromsaures Kali 1 At. chromsaures Natron haltend; und endlich 1 At. selensaures Kali mit 1 At. schwefelsaurem Natron, wo die Krystalle ebenfalls die Form des schwefelsauren Kalis besitzen, und neben Kali, Natron und Schwefelsäure blofs 5 Procent Selensäure enthalten. H. Rose.

Eine gesättigte Auflösung von Fluor-Natrium, sehr langsam abgedampft, zeigte viele lebhafte blassgelbe Lichtfunken, die bald von diesem, bald von jenem Puncte der sich bildenden Krystalle hervorschossen, beim Bewegen zunahmen, und erst verschwanden, als die Flüssigkeit völlig verdampft war. Bei Wiederholung des Versuchs mit demselben Salze und Gefäfse zeigte sich nichts mehr. Berzelius. — Auch von H. Rose (*Pogg.* 52, 589) beobachtet.

Eine Auflösung von salpetersaurem Strontian, die lange Zeit der Luft und dem Lichte ausgesetzt gewesen war, zeigte beim Abdampfen in einem Gefäfse von Steingut und Krystallisiren viele Fünkchen, die besonders beim Berühren der Krystalle mit einem Glasstabe oder Metalldrathe und auch beim Schütteln zum Vorschein kamen. Beim Wiederauflösen und Wiederkrystallisiren liefs sich diese Erscheinung bei der mannigfachsten Abänderung des Versuchs nicht wieder hervorrufen. Pfaff. Auch von Stieren (*Pharm. Centralbl.* 1836, 400) beobachtet.

Eine Auflösung von 8 Th. essigsaurem Kali, abgedampft, bis es sich zu ballen aufhörte und zerfiel, und auf dem Ofen gelassen, leuchtete lebhaft, wie wenn es glühte. Büchner (langsame Verbrennung?).

Bei der Sublimation von, mit $\frac{1}{6}$ Kohlenpulver gemengter, Benzoesäure auf einem mit einer Glasglocke bedeckten und stark erhitzten Teller sah Büchner unzählige Funken auf- und nieder-steigen, so lange als dieselbe dauerte.

Nachträgliches zu dem (S. 102 u. 103) betrachteten Erglimmen der Körper: Nicht immer wird der Körper durch das Erglimmen dichter. Der Uranotantal, welcher lebhaftes Erglimmen zeigt, hat vorher 5, 17, nachher 5,485 spec. Gewicht. — Das Erglimmen erfolgt ohne merkliche Wärmeentwicklung, wenigstens ist diese bei dem lebhaft erglimmen-

den Chromoxydul auf keine Weise wahrzunehmen (auch die Lichtentwicklung der aus der salzsauren Auflösung anschiefsenden arsenigen Säure ist von keiner Wärmeentwicklung begleitet). Während hiernach manche Körper bei dem Uebergang aus dem amorphen in den krystallischen Zustand blofs Licht entwickeln, geben andere Wärme, z. B. der Gerstenzucker (S. 101). H. Rose (*Pogg.* 52, 589).

ZWEITES CAPITEL.

WÄRME.

Boerhave *Elementa chemiae.* 1, 126 — 424.
Bergman de materia caloris. *Opusc.* 3, 418.
Scheele die Eigenschaften der Hitze; in *s. Abhandl. von Luft und Feuer.* 53.
Wilke über specifische Wärme. *N. Abh. d. Schwed. Akad. d. Wiss.* 1782, 2, 489.
Gadolin über specifische Wärme. *Crell. Ann.* 1786, 1, 263 u. 340.
Lavoisier u. Laplace. *Mem. de l'acad. d. Sc.* 1780, 355; auch *Crell Ann.* 1787, 1, 263, 344 u. 546; 2, 62. — Ferner: *Schw.* 25, 355.
Guyton Morveau. Pyrometrie. *Ann. Chim.* 90, 113 u. 224.
Mayer. *Ueber die Gesetze und Modificationen des Wärmestoffs.* Erlang. 1791. — Ueber die specifische Wärme verschiedener Holzarten. *Crell Ann.* 1798, 1, 443.
Crawford *Versuche und Beobachtungen über die thierische Wärme.* Leipz. 1789.
Pictet *Essais physiques sur le feu.* Gen. 1790.
Leslie *Inquiry into the nature of Heat.* 1804.
Böckmann *Versuche über die Wärmeleitung verschiedener Körper.* Karlsruh 1812.
Rumford. *Gren N. J.* 4, 418. — *Gilb.* 1, 204, 323 u. 436; 2, 249; 3, 309; 4, 85, 222 u. 330; 5, 206 u. 288; 9, 61; 12, 553; 13, 385; 17, 33 u. 213; 20, 177 u. 369; 44, 1; 45, 1, 142 u. 306.
Dalton *Neues System des chemischen Theiles der Naturwissenschaft.* Berlin. 1812. 1, 1.
Delaroche strahlende Wärme. *J. Phys.* 75, 201.
Delaroche u. Bérard spec. Wärme der Gase. *Ann. Chim.* 85, 72 u. 113.
Clement u. Desormes. Gefrieren durch Verdampfung. *Ann. Chim.* 78, 183; auch *Gilb.* 43, 378. — Absolutes Zero u. specifische Wärme. *J. Phys.* 89, 321 u. 428.
Despretz Erkalten der Metalle in der Luft. *Ann. Chim. Phys.* 6, 184. — Spec. Gewicht der Dämpfe. *Ann. Chim. Phys.* 21, 143. — Latente Wärme der Dämpfe. *Ann. Chim. Phys.* 24, 323. — Verrückung des Nullpuncts in Thermometern. *Ann. Chim. Phys.* 64, 312. — Wärmeleitung fester Körper. *Ann. Chim. Phys.* 36, 422; auch *Pogg.* 12, 281. — Wärmeentwicklung bei der Verbrennung. *Ann. Chim. Phys.* 26, 343; — 37, 180 u. 182; auch *Pogg.* 12, 519 u. 520. — Gefrieren. *Compt. rend.* 2, 19; auch *Pogg.* 41, 492. — Wärmeleitung des Wassers. *Ann. Chim. Phys.* 71, 206; auch *Pogg.* 46, 340. — Dichtigkeits Maximum der Salzlösungen. *Ann. Chim. Phys.* 70, 45 u. 73, 296. — Flüssigkeitswärme. *Compt. rend.* 11, 806; Ausz. *Pogg.* 52, 177.
Gay-Lussac. Ausdehnung der Gase durch die Wärme. *Ann. Chim.* 43, 137; Ausz. *Gilb.* 12, 256. — Spec. Gewicht der Dämpfe. *Ann. Chim.*

80, 218; auch *Gilb.* 45, 332. — Spec. Wärme der Gase. *Ann. Chim.* 81, 98; auch *Gilb* 45, 321. — Ausdehnung der tropfbaren Flüssigkeiten durch Wärme. *Ann Chim Phys.* 2, 130. — Verdampfung im lufterfüllten Raum. *Mem. d'Arcueil* 1, 204; auch *N. Gehl.* 5, 655; auch *Gilb.* 27, 147. — Kälteerzeugung bei der Ausdehnung der Gase. *Ann. Chim. Phys.* 9, 305. — Wärme im luftleeren Raume. *Ann. Chim. Phys.* 13, 303. — Kälteerzeugung beim Verdunsten in der Luft. *Ann. Chim. Phys.* 21, 82; Ausz. *Schw.* 36, 411. — Siedpunct eines Gemenges von 2 Flüssigkeiten. *Ann. Chim. Phys.* 49, 393 (auch *Pogg.* 25, 498); 50, 111.

Dulong u. Petit Gesetze der Abkühlung. *Ann. Chim. Phys.* 7, 225 u. 337; auch *Schw.* 25, 325 u. 343. — Specifische Wärme. *Ann. Chim. Phys.* 10, 395; auch *J. Phys.* 89, 81 u. 428; Ausz. *Schw.* 28, 121.

Dulong. Specifische Wärme der Gase. *Ann. Chim. Phys* 41, 113; auch *Pogg.* 16, 435. — Wärmeentwicklung bei Verbrennungen. *Compt. rend.* 7, 871; auch *Pogg.* 45, 461; auch *J. pr. Ch.* 16, 438.

Poisson. *Ann. Chim. Phys.* 19, 337; 23, 337 (auch *Gilb.* 76, 269); 26, 225; 27, 236.

Fourier. *Ann. Chim. Phys.* 4, 128; 6, 259; 27, 236 (auch *Pogg.* 2, 358); 28, 237. — Wärmeleitung. *Ann. Chim. Phys.* 37, 291. Ausz. *Pogg.* 13, 327.

Herapath. *Ann. Phil.* 17, 273, 340 u. 401; 18, 50, 89, 201, 256, 303, 363, 434 u. 462; 19, 16, 29, 290; 23, 349. Vgl. auch *Ann. Phil.* 18, 223; 390 u. 418.

Ure. *Phil. Transact.* 1818, 2, 329; auch *Schw.* 28, 329.

Dulong u. Petit Ausdehnung durch die Wärme. *Ann. Chim. Phys.* 2, 240; auch *Gilb.* 58, 254. — Messung der Temperatur. *Ann. Chim. Phys.* 7, 113; auch *J. Phys.* 86, 113; auch *Schw.* 25, 304.

Navier sur la variation de temperature, qui accompagne les changemens de volume des gas. *Ann. Chim. Phys.* 17, 373.

Haykraft specifische Wärme der Gase. *Transact. of the R. Soc. of Edinb.* 10, 195; auch *Gilb.* 76, 289.

Leslie Kälte durch Verdampfung. *Gilb.* 43, 373. Ferner: *Schw.* 20, 467.

Configliachi Kälte durch Verdampfung. *Gilb.* 43, 341.

Muncke über die Elasticität und Dichtigkeit der Dämpfe. *Schw.* 22, 1; ausführlicher in s. *Physikal. Abhandl.* Giefsen 1816.

Cagniard de la Tour Dampfbildung. *Ann. Chim. Phys.* 21, 127 u. 178; 22, 410.

Forbes Polarisation der Wärme. *Phil. Mag. J.* 6, 134, 205, 284 u. 366. — *Transact. of the Roy. Soc. of Ed. Vol.* 14; Ausz. *Pogg.* 45, 64.

Prevost. *Ann. Chim. Phys* 31, 429; 38, 41; 39, 194 (letzteres auch *Pogg.* 14, 595).

Baden Powell. *Ed. J. of Sc.* 3, 297; auch *Pogg.* 21, 311. — *N. Ed. J. of Sc.* 2, 297. — *Phil. Transact.* 1834, 485; auch *Pogg.* 34, 636.

Faraday Gränze der Verdampfung. *Ann. Phil.* 28, 436; auch *Pogg.* 9, 1. — *J. Roy. Inst.* 1, 70.

Apjohn specifische Wärme der Gase. *Phil. Mag. J.* 13, 261 u. 339.

Potter specifische Wärme. *N. Ed. J. of Sc.* 5, 75; 6, 166.

Neumann specifische Wärme. *Pogg.* 23, 1.

Magnus Siedpunct von Gemengen und Gemischen zweier Flüssigkeiten. *Pogg.* 38, 481. —

Hermann specifische Wärme. *Nouv. Mem. de la Soc. de Mosc.* 3, 137.

Rudberg Schmelzpunct der Metalllegierungen. *Pogg.* 18, 240. — Specifische Wärme der Salze 35, 474. — Ausdehnung der Gase durch Wärme. *Pogg.* 41, 271; 44, 119.

Avogadro specifische Wärme. *Brugn. Giorn.* 19, 16. — *Ann. Chim. Phys.* 55, 80; 57, 113.

Suermann specifische Wärme der Gase. *Ann. Chim. Phys.* 63, 315; auch *Pogg.* 41, 474.

Regnault specifische Wärme. *Ann. Chim. Phys.* 73, 5; 76, 129; auch *Pogg.* 51, 44 u. 213; 53, 60 u. 243.

De la Rive u. Decandolle Wärmeleitung der Holzarten. *Mem. de la Soc. de Genève* 4, 70.

De la Ribe u. Marcet specifische Wärme fester Körper. *Ann. Chim. Phys.* 75, 113; 77, 121. — Specifische Wärme der Gase. *Ann. Chim. Phys.* 33, 209; 35, 5; auch *Pogg.* 10, 363; auch *N. Tr.* 17, 1, 217; — *Bibl. univ.* 41, 37; auch *Pogg.* 16, 340; auch *Schw.* 55, 417; — *Ann. Chim. Phys.* 41, 78.

Melloni. *Pogg.* 24, 640; 35, 112, 272, 385 u. 529; 37, 212, 218, 486 u. 494; 38, 1 u. 203; 39, 250, 456 u. 544; 43, 18 u. 257; 44, 124; 45, 1; 51, 73; 52, 421; 53, 47.

Walker über die Hervorbringung künstl. Kälte. *Gren. A. J.* 1, 420; — *Gren. N. J.* 3, 458.

Fourcroy u. Vauquelin; Rouppe; Guyton-Morveau; van Mons: Hassenfratz u. A. Versuche über die künstl. Kälte. *Scher. J.* 3, 49.

Pouillet über Wärmeentwicklung durch Benetzung. *Ann. Chim. Phys.* 20, 141; auch *Gilb.* 73, 356; Ausz. *Schw.* 36, 193. — Sonnenwärme und Temperatur des Weltraums. *Pogg.* 45, 25.

Pambour. Wärmemenge und Spannung des Wasserdampfes. *Institut Nr.* 256. Ausz. *Jahresbericht* 19, 52; — *Compt. rend.* 6, 373. Ausz. *Jahresbericht* 19, 56; — *Compt. rend.* 12, 655; auch *Pogg.* 53, 234.

Hess Wärmeentwicklung bei chemischen Verbindungen. *Pogg.* 47, 210; 50, 385; 52, 97 u. 114; 53, 499 u. 535.

Wärmestoff, Wärmematerie, Chaleur, Calorique.

Unter Wärme, Wärmestoff, versteht man denjenigen Stoff, von dem man annimmt, dass sein Uebergang in unsern Körper das Gefühl von Wärme und Hitze, sein Entweichen das Gefühl von Kälte erregt.

Physikalische Eigenschaften:

1. Sie ist unsichtbar.

2. Ohne Gewicht. — Vitriolöl und Wasser wiegen gleichviel vor und nach dem Mischen und Erkalten. Das Wägen kalter und erhitzter Kugeln in der Luft beweifst nichts.

3. Sie ist sehr elastisch, zeigt grofses Ausdehnungsbestreben. — Zwei leichtbewegliche Körper, die man im luftleeren Raume erhitzt, stofsen sich ab, ein Beweis, dass die Wärme an und für sich repulsiv ist. Fresnel (*Ann. Chim. Phys.* 29, 57 u. 107; auch *Pogg.* 4, 355). — Die gefärbten Ringe, welche zwischen einer Glaslinse und einer flachen Glasplatte entstehen, ändern ihre Farbentöne beim jedesmaligen Erwärmen auf eine solche Weise, dass sich daraus eine Vergröfserung des Abstandes zwischen Linse und Platte in der Wärme ergibt. Baden-Powell. — Das zarte Pulver von Kiselerde, aus Kiselfeuchtigkeit durch Säuren gefällt, oder von Bittererde, in einer Platinschale über der Weingeistlampe bis zum Glühen erhitzt, scheint gleichsam darin zu schwimmen, ist beweglich, und setzt sich beim Drehen der Schale immer horizontal, was von der abstofsenden Kraft der Wärme (oder von der Strömung der erhitzten Luft? Gm.) abzuleiten ist. Addams (*Phil. Mag. J.* 18, 415).

4. Durch den leeren Raum, durch die elastischen Flüssigkeiten und durch mehrere tropfbar flüssige und feste Kör-

per verbreitet sie sich von ihrem Entstehungsquell aus in geraden Richtungen, als *strahlende Wärme,* mit einer grofsen, noch nicht gemessenen Geschwindigkeit. Ihre Intensität nimmt ab mit dem Quadrate der Entfernung vom Entstehungspuncte. — Die Wärmestrahlen lassen sich gleich den Lichtstrahlen durch Metallspiegel concentriren, aber nicht durch Glas-Spiegel und -Linsen, von denen sie fast gänzlich verschluckt werden. Setzt man 2 metallene Hohlspiegel 77 Fufs weit gegen einander, und bringt in den Focus des einen einen heifsen Körper, so steigt das Thermometer im Focus des andern augenblicklich, so wie sich auch Zunder entzündet; — Eis im Brennpuncte des einen Spiegels bewirkt augenblickliche Erkältung im Brennpuncte des andern; — ein in der Mitte zwischen beiden Spiegeln hängendes Thermometer wird nicht merklich afficirt. Pictet (*Gilb.* 13, 120).

Ein im luftleeren Raume oder in der Luft befindlicher Körper, dessen Temperatur von der des Mediums abweicht, strahlt je nach der Natur seiner Oberfläche verschieden leicht die überschüssige Wärme aus, oder saugt die fehlende Wärme ein, hat also ein verschiedenes *ausstrahlendes* (oder *emittirendes*) und *absorbirendes Vermögen,* welchen beiden das *zurückhaltende* und *reflectirende Vermögen* entgegengesetzt ist, so dass letztere in dem Maafse zunehmen, wie erstere abnehmen, und umgekehrt. Setzt man das ausstrahlende Vermögen einer mit Lampenrufs überzogenen Fläche zu 100, so ist das einer mit Harz überzogenen Fläche 96, bei Siegellack 95, bei Kronglas 90, bei Tusch 88, bei Eis 85, bei Hausenblase und Mennige 80, bei Graphit 75, bei polirtem Blei 19, bei polirtem Eisen 15, bei polirtem Zinn, Kupfer, Blei, Gold 12. Leslie. — Schwarze Wolle hat ein stärkeres ausstrahlendes und verschluckendes Vermögen als grüne; hierauf folgt rothe, dann gelbe, dann weifse. Ein mit heifsem Wasser gefülltes Glas kühlt am schnellsten ab, wenn es blau, dann, wenn es orange, dann, wenn es weifs angestrichen ist. Stark (*N. Edinb. Phil. J.* 17, 75); hiergegen: Baden-Powell (ebendas. 17, 228). — Rauhigkeit der Oberfläche vermehrt und vermindert nicht das ausstrahlende und verschluckende Vermögen; bei geschlagenen Metallplatten wird es zwar durch Ritzen vermehrt, weil hierdurch die dichtere Oberfläche entfernt wird, dagegen bei geschmolzenen Metallplatten wird es hierdurch vermindert, weil der Druck beim Ritzen einzelne Stellen dichter macht. Melloni.

Gewöhnlich nimmt man an, ein in Luft oder luftleerem Raum befindlicher Körper sende beständig einen Theil seiner Wärme in Strahlen aus, die Temperatur der umgebenden Körper sei, welche sie wolle; aber, weil die umgebenden Körper auf dieselbe Weise Wärme ausstrahlen, so empfange ersterer in demselben Augenblick Wärme von diesen, in welchem er an sie ausstrahlt. Haben die umgebenden Körper einerlei Temperatur mit ersterem, so sei die emittirte und absorbirte Wärme gleich, und der Körper bleibe auf seiner vorigen Temperatur; seien die umgebenden Körper kälter, so strahle er mehr aus, als er empfange, und er erkalte; und umgekehrt, wenn die umgebenden Körper heifser sind. — Es ist jedoch wohl überflüssig, ein solches Hin- und Her-Wandern der Wärme anzunehmen; sind 2 durch Luft oder luftleeren Raum getrennte Körper gleich heifs, so ist in beiden die Elasticität der Wärme gleich grofs; es wird die eine Elasticität die andere im Zaume halten und umgekehrt, und es wird in beiden Körpern die Wärme in völliger Ruhe bleiben; ist dagegen der eine Körper kälter, so ist die Spannung der Wärme in demselben geringer, und gemäfs der Differenz dieser Spannung wird aus dem heifsen Körper ein Theil Wärme in den kalten Körper strahlen, bis das Gleichgewicht hergestellt ist.

Wie es Lichtstrahlen von verschiedener Brechbarkeit gibt, so auch Wärmestrahlen; je heifser der Wärmequell (z. B. Sonne, Argandsche Lampe, weifsglühendes Platin) desto mehr brechbarere Strahlen sendet er

aus; je weniger heifs (z. B. nicht bis zum Glühen erhitztes Metall, Gefäfse, mit kochendem Wasser gefüllt), desto mehr Wärmestrahlen von geringerer Brechbarkeit strahlt er aus. Aber aus jedem Wärmequell entwickelt sich ein Gemisch von Wärmestrahlen der verschiedensten Brechbarkeit, nur, dass je nach der Quelle das Verhältniss abweicht. Für diese verschiedenen Wärmestrahlen zeigen die Körper ein verschiedenes absorbirendes Vermögen. Der Schnee, dessen weifse Farbe beweist, dass er die verschieden brechbaren Lichtstrahlen in gleichem Verhältniss zurückwirft, verschluckt vorzugsweise die minder brechbaren Wärmestrahlen und wirft die brechbarern zurück; er schmilzt daher nicht so schnell im directen Sonnenlicht, wie in der Nähe von Baumstämmen und andern festen Körpern, die, durch das Sonnenlicht erwärmt, minder brechbare Strahlen aussenden; nicht so schnell, der Argand'schen Lampe frei dargeboten, als unter einer Bedeckung mit schwarzem Papier, welches den Schnee nicht berührt; nicht so schnell durch die Strahlen der Argand'schen Lampe, als durch die eines bis 400° erhitzten Metalles, wenn beide in solche Entfernung gestellt sind, dass ihre erwärmende Kraft gleich ist, u. s. w. MELLONI. Hiernach scheinen Wärmestrahlen von gröfserer Brechbarkeit, wenn sie von Körpern absorbirt werden und dann wieder ausstrahlen, in Strahlen von geringerer Brechbarkeit übergeführt zu werden. Umgekehrt scheint der Rufs vorzugsweise die brechbarern Wärmestrahlen zu absorbiren.

Ein Körper erkaltet im luftleeren Raum um so schneller: 1. je gröfser das ausstrahlende Vermögen seiner Oberfläche; 2. je vergröfserter seine Oberfläche; 3. je kleiner seine Masse; 4. je geringer seine specifische Wärme; 5. je heifser zu erkältender Körper und Medium, bei gleicher Differenz der Temperaturen (so erkaltet ein bis zu 100° erhitztes Thermometer langsamer in einem bis zu 0° erkälteten luftleeren Raume, als wenn es sich, bis zu 180° erhitzt, in einem luftleeren Raume von 80° Temperatur befände). DULONG u. PETIT. —

Schon DUFAY, MAYCOCK und PREVOST hatten gefunden, dass ein kleiner Theil der auf dünnes Glas fallenden Wärmestrahlen hindurch fällt, und DELAROCHE hatte gezeigt, dass um so mehr Wärmestrahlen hindurchgehen, je mehr sich der Wärmequell der Glühhitze nähert, und dass Strahlen, durch eine erste Glasscheibe gefallen, beim Durchgang durch eine zweite viel weniger verlieren; auch sah BRANDE (*Ann. Chim. Phys.* 19, 201) im Focus einer gegen die Flamme des ölerzeugenden Gases gehaltenen planconvexen Glaslinse das Thermometer um 2,5° C. steigen, während die Linse nicht merklich erhitzt wurde. Hierzu kommen folgende wichtige Entdeckungen MELLONIS, der sich bei seinen Versuchen des auf thermoelektrischer Wirkung beruhenden, auch für geringe Temperaturunterschiede höchst empfindlichen Thermomultiplicators bediente: Alle durchsichtige tropfbare und feste Körper, selbst so dunkelgefärbte, dass sie fast undurchsichtig erscheinen, wie schwarzes Glas, roher Holzessig und Perubalsam lassen strahlende Wärme hindurch, jedoch in verschiedener Menge und von verschiedener Qualität, sie sind *diatherman* (*diatherm*). Das Kochsalz lässt sämmtliche Wärmestrahlen gleich gut hindurch; die meisten diathermen Körper, vorzugsweise die brechbarern, während sie die minder brechbaren verschlucken (nur Kochsalz, mit Lampenrufs überzogen, lässt vorzugsweise die minder brechbaren Strahlen durchfallen). Von 100 Wärmestrahlen, die von einer Argand'schen Lampe auf 0,002 Meter dicke Scheiben folgender Körper fallen, gehen folgende Mengen hindurch: Klares Steinsalz 92,3, Flintglas 67, Schwefelkohlenstoff und Einfach-Chlorschwefel 63, Doppelspath und Bergkrystall 62, Rauchtopas 57, Brasilischer Topas 54, klarer Bleispath 52, Kronglas 49, weifser Chalcedon 35, durchscheinender Schwerspath 33, Terpenthinöl 31, fettes Oel 30, klarer Aquamarin 29, durchscheinender Borax 28, grüner brasilischer Turmalin 27, brauner Copaiva-Balsam 26, durchscheinender Adular 24, Aether 21, klarer Gyps 20, Vitriolöl 17, Salpetersäure, Weingeist und Citronsäure 15,

klarer Alaun 12, Wasser 11. Der nicht durchgefallene Theil der Wärmestrahlen ist theils reflectirt, theils absorbirt. Beim Steinsalz ist blofs das erstere anzunehmen, denn eine 0,048 M. dicke Scheibe desselben lässt so viele Wärmestrahlen hindurch, wie eine 0,002 M. dicke, während 2 dünne Steinsalzschichten über einander weniger Licht durchlassen wegen der doppelten Reflexion. Hiernach werden von 100 Wärmestrahlen vom Steinsalz 92,3 durchgelassen und 7,7 reflectirt, wenn das Licht senkrecht auffällt; fällt es schief auf, so beträgt die Menge der reflectirten Wärme etwas mehr. Auch bei den übrigen diathermen Körpern beträgt die reflectirte Wärme 7,7 Procent (athermane Körper reflectiren viel mehr, z. B. Messing das 11,3 fache). Aber zugleich verschlucken diese diathermen Körper einen verschieden grofsen Theil der durchfallenden minder brechbaren Wärmestrahlen, und zwar um so mehr, je dicker ihre Masse. Doppelspath lässt bei 0,002 M. Dicke 62 Procent der Wärme hindurch und bei 0,092 blofs 53; Spiegelglas von 0,002 M. Dicke 61,9, von 0,004 M. 57,6 und von 0,008 M. 55,8 Procent. — Mittelst einer Linse von Steinsalz lassen sich die Wärmestrahlen eben so gut in einen Focus vereinigen, oder, wenn sie vom Focus ausgehen, in paralleler Richtung brechen, wie Lichtstrahlen durch eine Glaslinse; nur ist bei der Wärme, weil ihre Strahlen weniger stark gebrochen werden, der Focus etwas entfernter, als beim Licht. Das Steinsalz lässt Wärmestrahlen von jeder Brechbarkeit hindurch, wie das weifse Glas Lichtstrahlen von jeder Brechbarkeit. Die meisten übrigen diathermen Körper lassen vorzugsweise die brechbareren Wärmestrahlen durch, wie das violette Glas die brechbareren Lichtstrahlen; das durch Rufs geschwärzte Steinsalz, welches vorzugsweise die minder brechbaren Wärmestrahlen durchlässt, wäre einigermafsen in Bezug zum Licht dem rothen Glase vergleichbar. Auch durch Kupferoxyd blaugrün gefärbtes Glas scheint vorzugsweise die brechbarern Strahlen aufzufangen. Lässt man Sonnenlicht erst durch Wasser fallen, welches die minder brechbaren Wärmestrahlen zurückhält, dann durch das mit Kupferoxyd gefärbte Glas, welches die brechbareren Wärmestrahlen verschluckt, so hat das Licht seine wärmende Kraft verloren. MELLONI.

Lässt man das Sonnenlicht durch ein Prisma von Kronglas fallen, wo sich das Maximum der Erwärmung im Roth zeigt, und theilt man den im Dunkeln aufserhalb des Roth befindlichen Theil des Wärmespectrums in 6 Zonen, von denen die äufserste dieselbe Erwärmung zeigt, wie Violett, die folgende mit dem Indigblau isotherm ist u. s. w., so zeigt sich, sobald man eine Wasserschicht von 0,001 M. Dicke (oder eine Scheibe Gyps oder Alaun; schwächer wirkt Glas) zwischen das Prisma und Spectrum bringt, die erwärmende Kraft vom Violett ab immer mehr vermindert.

	Violett	Indigbl.	Hellbl.	Grün	Gelb	Orange	Roth	Zone 1	Zone 2	Zone 3	Zone 4	Zone 5	Zone 6
Ohne Wasserschicht	2°	5°	9°	12°	25°	29°	32°	29°	25°	12°	9°	5°	2°
Mit Wasserschicht	2	4,5	8	10	20	21	20	14	9	3	1	0,5	0

Das Wasser absorbirt nämlich die Wärmestrahlen um so vollständiger, je minder brechbar sie sind, während es die brechbarsten des Violett völlig durchlässt. Ist die Wasserschicht 0,3 M. dick, so zeigt sich sogar das Maximum der Wärme im Anfang des Grünen, und das Wärmespectrum geht nur wenig über das Roth hinaus ins Dunkle. — Hieraus erklärt sich SEEBECK's Entdeckung (S. 162), dass je nach der Materie des Prismas sich das Wärmemaximum in verschiedenen Gegenden des Spectrums findet. Je weniger Wärmestrahlen eine Materie durchlässt (S. 203), indem sie die minder brechbaren Strahlen zurückhält, desto mehr nähert

sich das Wärmemaximum in dem Spectrum, welches ein aus ihr verfertigtes Prisma gibt, dem Violett; und es fällt daher nach SEEBECK bei einem Prisma aus Wasser in Gelb, beim Vitriolöl in Orange, beim Kronglas in Roth, beim Flintglas aufserhalb des Roth; und bei einem Prisma aus Steinsalz, da dieses auch die minder brechbaren Strahlen vollständig durchlässt, befindet sich nach MELLONI das Wärmemaximum im Dunkeln eben so weit vom Roth entfernt, wie das Violett vom Roth entfernt ist. Bei einerlei Glasprismen zeigt sich das Wärmemaximum um so mehr dem Violett genähert, durch einen je dickern Theil des Prismas der Strahl des Sonnenlichts fällt, weil auf diesem weitern Wege durch das Glas mehr von den minder brechbaren Wärmestrahlen zurückgehalten wird. MELLONI.

Hält man die Materie des Lichts und der Wärme für identisch, so lässt sich annehmen, dass sich die Wärmestrahlen um so mehr den Lichtstrahlen nähern, je geschwinder ihre Bewegung ist (womit stärkere Brechbarkeit verknüpft sein würde). Je heifser der Wärmequell, desto mehr Wärmestrahlen von rascherer Bewegung strömen aus, welche ohne bedeutende Verschluckung durch Glas (und andere diatherme Körper) und dann noch durch mehrere fallen, während die langsamern Wärmestrahlen verschluckt werden. RITCHIE.

Die Wärmestrahlen eines dunkelroth glühenden Körpers lassen sich gleich den Lichtstrahlen (S. 161) polarisiren, so dass sie von der zweiten Fläche je nach deren Lage zurückgeworfen werden und ein Thermometer afficiren oder nicht. BERARD (*Gilb.* 46, 384). — Die Wärmestrahlen lassen sich mittelst Durchfallens durch Turmalin oder Glimmer polarisiren, durch doppelt brechende Krystalle depolarisiren u. s. w. FORBES, MELLONI. — BADEN-POWELL läugnet die Polarisation der Wärme.

Nach POUILLET's ungefährer Berechnung liegt die Temperatur der Sonne zwischen 1461 und 1761° C., und sie schickt jährlich so viel Wärme auf die Erde, dass dadurch eine, die ganze Erde umgebende Eisschicht von 31 Meter Dicke geschmolzen werden würde. Die Temperatur des Weltraums beträgt hiernach ungefähr — 142°; aber auch er schickt jährlich so viel Wärme auf die Erde, dass dadurch 26 Meter Eisschicht geschmolzen werden würden.

5. Ist die Wärme durch die Adhäsion der festen und tropfbaren Körper in ihrer strahlenden Bewegung gehemmt, so verbreitet sie sich in ihnen langsam, kriechend, sie wird von ihnen *geleitet*. — Nach FOURIER's Annahme besteht die Wärmeleitung in einer Strahlung der Wärme von einem Atom zum andern.

Wärmeleitung der festen Körper. Die Metalle sind die besten *Wärmeleiter.* Setzt man die leitende Fähigkeit des Goldes = 1000, so ist die des Platins 981, des Silbers 973, des Kupfers 898, des Eisens 374, des Zinks 363, des Zinnes 304, des Bleies 180, des Marmors 24, des Porcellans 12, des Ziegelsteins 11,4. DESPRETZ. Erhitzt man gleich lange und breite und gleich schwere, mit Wachs überzogene, Metallstäbe gleich stark am einen Ende, so schmilzt das Wachs beim Kupfer 3,5, beim Silber 2,5 und beim Platin und Palladium nur 1 Zoll weit. WOLLASTON. Vgl. N. W. FISCHER (*Kastn. Arch.* 14, 147; *Pogg.* 19, 507; 52, 632). — Der Uebergang der Wärme von einem festen Körper in einen andern, der ihn innig berührt, veranlasst einen Aufenthalt. DESPRETZ. — N. W. FISCHER's Angabe (*Pogg.* 19, 513), dass wenn man an das erhitzte Ende eines Metallstabes Wasser bringe, die Wärme dem kalten Ende zueile, von MOUSSON (*Bibl. univ. N. S.* 12, 418) einigermafsen bestätigt, durch SCHRÖDER (*Pogg.* 46, 135) und BÖTTGER (*Pogg.* 50, 60) widerlegt. — Porose Körper leiten besonders schlecht, z. B. die organisch gebauten, wie Holz, Wolle, Federn.

Wärmeleitung der tropfbaren Flüssigkeiten. Führt man ihnen die Wärme von unten zu, so verbreitet sie sich rasch und gleichförmig in

ihnen, jedoch nicht vermöge der Leitung, d. h. vermöge des Fortwanderns der Wärme von einem Theilchen der Flüssigkeit zum andern, sondern vermöge einer *Strömung* der Flüssigkeit selbst, weil die unten erhitzte und dadurch ausgedehnte fortwährend aufsteigt, während sich die kältere schwerere niedersenkt. Von oben nach unten pflanzt sich die Wärme so langsam in den tropfbaren Körpern fort, dass RUMFORD ihnen die Wärmeleitung völlig absprach; doch ist diese durch THOMSON, MURRAY und DALTON (*Gilb.* 14, 129, 158 u. 184) erwiesen, und zwar erfolgt nach DESPRETZ in ihnen die Fortpflanzung der Wärme nach demselben Gesetze, wie in den festen Körpern. — Ueber das angebliche langsamere Erkalten warmer Mineralwasser vgl. LONGCHAMP (*Ann. Chim. Phys.* 24, 248), SCHWEIGGER, REUSS u. SEILER (*Schw* 39, 386), L. GMELIN (*Pogg.* 7, 451), KASTNER (*Kastn. Arch.* 13, 408; 18, 489), WUNDERLICH (*Wirtemb. med. Corresp. Blatt* 1837, 457), CHEVALLIER (*J. Chim. med* 12, 37).

Das Erkalten erwärmter Körper in Luft und Gasarten hängt theils von der, auch im leeren Raume stattfindenden Ausstrahlung ab, theils von der unmittelbaren Ueberführung der Wärme an die den Körper umgebenden Lufttheilchen. Auf letztere hat die Natur der Oberfläche keinen Einfluss, dessgleichen nicht die verschiedene absolute Temperatur bei derselben Temperaturverschiedenheit zwischen erhitztem Körper und umgebender Luft, so lange diese dieselbe Elasticität behält, ihre Dichtigkeit möge auch vermöge veränderter Temperatur noch so sehr verändert sein. Dagegen wird die Schnelligkeit der Erkaltung durch Berührung verändert: 1. Mit Veränderung der Elasticität der Luftarten, sofern mit ihrer durch mechanische Verdünnung verminderten Elasticität die Erkaltung in einem Verhältnisse erlangsamt, welches bei den verschiedenen Gasarten verschieden ist; 2. je nach der verschiedenen Natur der Gasarten, sofern die Erkaltung am schnellsten in Wasserstoffgas (wegen der leichtern Beweglichkeit oder gröfsern Wärmecapacität?), langsamer in ölerzeugendem Gas, noch langsamer in Luft, noch langsamer in kohlensaurem Gas (und nach DAVY, *Schw.* 20, 153, am langsamsten in Chlorgas) erfolgt. (Aehnliche Resultate erhielt DALTON in s. *N. Syst.* 1, 114). Allein auch bei verschieden schnellem Erkalten bleibt das Gesetz des Erkaltens durch Gasberührung immer dasselbe, und zwar so, dass wenn die Differenz der Temperatur eine doppelte ist, die Schnelligkeit des Erkaltens eine 2,35fache wird. PETIT u. DULONG. Vgl. DESPRETZ (*Ann. Chim. Phys* 6, 184) und PREVOST (*Mem. de la Soc. de Genève* 4, 265). — Bewegung der Luft beschleunigt das Erkalten. — BÖCKMANN's Erfahrung, dass in der Sonne erwärmte Metalle rascher, in der Sonne erwärmte Kohle, erdige Substanzen und Liquida langsamer erkalten, als im Sandbad erwärmte, verdient eine wiederholte Untersuchung.

6. Die in die Körper übertretende Wärme *dehnt* dieselben *aus*. Diese Ausdehnung ist sehr verschieden je nach der Natur der Materien, nicht blofs dem Grade nach, sondern auch dem Gesetze nach, welchem sie folgt.

Sämmtliche *Luftarten* und *Dämpfe*, namentlich gemeine Luft, Sauerstoff-, Wasserstoff-, Stick-, kohlensaures, salzsaures und schwefligsaures Gas und Aetherdampf, dehnen sich beim Erhitzen von 0° bis 100° C. nach GAY-LUSSAC und DALTON um 0,375 und nach RUDBERG um 0,364 bis 0,365 ihres Volums aus. Letztere Bestimmung gibt für jeden Grad C. $\frac{1}{274}$, d. h. 274 Cubikzoll Luft bei 0°, dehnen sich bei + 1° auf 275, bei 2° auf 276 und bei 100° auf 374 Cubikzoll aus, und ihr Volum ist bei 274° verdoppelt, bei 548° verdreifacht u. s. w. Umgekehrt ziehen sich 274 Maafs irgend eines Gases bei 0° für jeden Grad der Erkältung um 1 Maafs zusammen. 274 Maafs Gas bei 0° ziehen sich bei — 20° auf 254 Maafs zusammen und dehnen sich bei + 30° zu 304, bei + 80° zu 354 und bei + 100°

zu 374 Maafsen aus. Hiernach lässt sich das Volum eines bei einer bestimmten Temperatur gemessenen Gases auf das Volum reduciren, welches es bei einer andern bestimmten Temperatur besitzen würde; z. B. 1000 Maafse bei — 14°, wieviel bei 0°? (274 — 14): 274 = 1000 : x = 1053,8; — 1000 Maafse bei + 36°, wieviel bei 0°? (274 + 36) : 274 = 1000 : x = 884; — 1000 Maafse bei 27, wieviel bei 100°? (274 + 27) : (274 + 100) = 1000 : x = 1242,5. — Auch bei der Erhitzung bis zu 300° C. ist die Ausdehnung von verschiedenen Gasarten, wie von Luft und Wasserstoffgas, ganz dieselbe. PETIT u. DULONG. — Die atmosphärische Luft befinde sich unter dem $\frac{1}{15}$, $\frac{1}{6}$, $\frac{1}{3}$, $\frac{1}{2}$, 1, 2, 3, 6 oder 15fachen Luftdrucke, so ist ihre Ausdehnung beim Erhitzen von 0° bis zu 100° immer dieselbe. DAVY (*Phil. Transact.* 1823, 204). — Gemeine Luft, von 100° bis zum schwachen Rothglühen erhitzt, dehnt sich von 1 Maafs auf 2,25, bis zum starken Rothglühen ernahe über 2,50 Maafs aus. DAVY. — Nach MUNCKE dehnen sich die Dämpfe hitzt auf ihrem Siedpunct viel stärker aus, als die Luft.

Tropfbare Flüssigkeiten, von 0 bis 100° C. erhitzt, dehnen sich aus um:

Wasser	0,0466	Dalton.
Salzwasser gesättigt	0,0500	
Vitriolöl	0,0600	
Salzsäure v. 1,137 sp. G.	0,0600	
Salpetersäure v. 1,40 sp. G.	0,1100	
Weingeist v. 0,817 sp. G.	0,1100	
Aether	0,0700	
Terpenthinöl	0,0700	
Fettes Oel	0,0800	

Quecksilber	0,0200	Dalton.
	0,01887	Cavendish.
	0,01848	Lavoisier u. Laplace.
	0,01818	Hällström.
	0,01801	Schuckburgh.
	0,01800	Petit u. Dulong.
	0,01786	Deluc.
	0,01695	Roy.

100 Maafs tropfbare Kohlensäure bei — 20° dehnen sich bei + 30° auf 150 Maafs aus. (Dies geht wenigstens aus der Angabe THILORIERS (*Ann. Chim. Phys.* 60, 427) hervor, dass das spec. Gew. dieser Säure bei — 20° 0,90, bei 0° 0,83 und bei + 30° 0,60 betrage; aber gleichzeitig gibt er an: 100 Maafs Säure bei 0° gebe bei + 30° 145 Maafs, was mit Obigem in Widerspruch steht). Jedenfalls ist die Ausdehnung der tropfbaren Kohlensäure weit beträchtlicher, als die der Gase. Auch schweflige Säure und Cyan im tropfbaren Zustande dehnen sich viel stärker aus, als andere tropfbare Körper, doch nicht so stark, wie Kohlensäure. KEMP.

Das Wasser zieht sich, wenn es vom Gefrierpuncte an erwärmt wird, zuerst zusammen, und erst bei weiterer Wärmehinzufügung dehnt es sich aus. Befindet es sich daher bei der Temperatur, bei welcher es am dichtesten ist, so dehnt es sich aus, man füge Wärme hinzu, oder man entziehe sie. Diesen Punct der gröfsten Dichtigkeit gibt DALTON bei + 2,22° C., BLAGDEN u. GILPIN, so wie GAY-LUSSAC bei 3,89°, HÄLLSTRÖM bei 3,9 (*Pogg.* 34, 220), CHARLES bei 3,99, DESPRETZ bei 4°, HOPE bei 4,35° LEFEVRE GINEAU und RUMFORD bei 4,44° und CRICHTON bei 5,55° C. an. Die scheinbar gröfste Dichtigkeit des in Glasgefäfsen eingeschlossenen Wassers zeigt sich nach DALTON erst bei + 5,55°, weil sich das Glasgefäfs beim Erwärmen von 0 auf 4° erweitert. HÄLLSTRÖM's Tabelle über die Dichtigkeit des Wassers bei verschiedenen Temperaturen (*Ann. Chim Phys.* 28, 56).

Auch alle wässrige Lösungen von Salzen und ähnlichen Körpern besitzen nach DESPRETZ ein Maximum der Dichtigkeit; dieses liegt um so tiefer unter + 4°, je reicher eine Lösung an Salz, und meistens liegt es auch unter dem Gefrierpunct der Lösung beim Schütteln, während sich die Flüssigkeit in der Ruhe unter das Maximum der Dichtigkeit abkühlen lässt, ohne zu gefrieren. Die Lösung von 3,759 Th. folgender Stoffe in 100 Th. Wasser zeigt bei folgenden Graden das Maximum der Dichtigkeit und den Gefrierpunct beim Schütteln:

	Max.	Gefrierp.
Kali	— 5,64°	— 2,10°
Kohlens. Kali	3,95	3,21
Schwefels. Kali	2,28	2,09
Kohlens. Natron	7,01	2,85
Schwefels. Natron	—4,33°	— 2,30°
Kochsalz	4,75	2,77
Chlorcalcium	3,92	3,92
Trocknes schwfls. Kupferoxyd	0,62	1,32

Lineare Ausdehnung der *festen Körper* bei der Erhitzung von 0 bis 100° C. *).

Schwarzer Marmor (Lucullit)	0,00035300	$= \frac{1}{2833}$	— Dunn u. Sang.
Marmor von Carrara	0,00083700	$= \frac{1}{1195}$	— — —
Weifses Glas in Röhren	0,00089694	$= \frac{1}{1115}$	— Lavois. u. Laplace.
Flintglas	0,00081166	$= \frac{1}{1248}$	— — —
Steingut	0,00083000	$= \frac{1}{1200}$	— Dalton.
Braune Fajance	0,00040000	$= \frac{1}{2400}$	— —
Antimon	0,00108333	$= \frac{1}{923}$	— Smeaton.
Wismuth	0,00139167	$= \frac{1}{719}$	— —
Zink gegossen	0,00294167	$= \frac{1}{340}$	— —
— gehämmert	0,00310833	$= \frac{1}{322}$	— —
Malacca-Zinn	0,00193765	$= \frac{1}{516}$	— Lavois. u. Laplace.
Blei	0,00284836	$= \frac{1}{351}$	— — —
Eisendrath	0,00123504	$= \frac{1}{812}$	— — —
Kupfer	0,00171733	$= \frac{1}{582}$	— — —
Messingdrath	0,00193337	$= \frac{1}{517}$	— Smeaton
Silber	0,00190868	$= \frac{1}{524}$	— Lavois. u. Laplace.
Gold	0,00155155	$= \frac{1}{661}$	— — —
Platin	0,0009918	$= \frac{1}{1008}$	— Troughton.
Palladium	0,0010000	$= \frac{1}{1000}$	— Wollaston.

Die nicht zum regulären System gehörenden Krystalle zeigen nach Mitscherlich (*Pogg.* 1, 125; 10, 137) beim Erwärmen eine ungleiche Ausdehnung in der Richtung ihrer Axen, womit sich die Gröfse der Krystallwinkel ändert. Bei Krystallen des 2 und 2gliedrigen Systems ist die Ausdehnung nach allen 3 Axen verschieden; beim Arragonit nimmt beim Erhitzen von 0 auf 100° die Neigung der Seitenflächen um 2′46″ zu und die Neigung der Endflächen um 5′29″ ab; und der Gyps wird beim Erhitzen nach Fresnel (*Bull. des Sc. math.* 1824, 100; auch *Pogg* 2, 109) mehr ausgedehnt in der Richtung der Hauptaxe, als der 2 Seitenaxen). — Bei den Krystallen des 3 und 3 und des 6gliedrigen Systems ist die Ausdehnung nach den 3 Nebenaxen gleich, aber von der nach der Hauptaxe verschieden. Die stumpfen Winkel des primitiven Kalkspathrhomboeders nehmen bei einer Erwärmung um 100° C. um 8½′ ab, und die scharfen um eben so viel zu. Hieraus lässt sich berechnen, dass die relative Ausdehnung der Hauptaxe (in Vergleich zu den Nebenaxen) 0,00342 beträgt; da ferner nach Mitscherlich u. Dulong die Volumausdehnung des Kalkspathes beim Erhitzen von 0 auf 100° nur 0,001961 beträgt, so lässt sich hieraus weiter berechnen, dass sich der Kalkspath bei dieser Erwärmung in der Richtung der Nebenaxen nicht ausdehnt, sondern um 0,00056 *zusammenzieht*, und dass die wirkliche Ausdehnung der Hauptaxe auf 0,00286 zu setzen ist. — Beim Bitterspath nimmt der stumpfe Winkel des primitiven Rhomboeders bei der Erwärmung um 100° um 4′6″ ab, bei eisenhaltigem Bitterspath um 3′29″, bei manganreichem Eisenspath um 3′31″ und bei reinem Eisenspath um 2′22″. Da von diesen Mineralien der Kalkspath das am wenigsten stumpfe und der eisenhaltige Bitterspath das stumpfste Rhomboeder hat, so ergibt sich, dass die Ausdehnung in der Richtung der Hauptaxe nicht in dem Ver-

*) Multiplicirt man diese Ausdehnung der festen Körper in die Länge mit 3, so erhält man ziemlich genau ihre räumliche Ausdehnung.

hältniss zunimmt, in welchem sie kürzer ist. MITSCHERLICH. —

Die Legirung von 2 Th. Wismuth mit 1 Th. Zinn und 1 Th. Blei dehnt sich von 0 bis 44° C. aus; zieht sich bei weiterem Erhitzen zusammen, so dass sie bei 56° dieselbe Dichtigkeit hat wie bei 0° und bei 69 eine noch gröfsere; von hier an erfolgt wieder Ausdehnung; bei 87,5° hat die Legirung wieder dieselbe Dichtigkeit, wie bei 0° und bei 94°, wo sie schmilzt, dieselbe, wie bei 44°. ERMAN (*Pogg.* 9, 557).

H. SCHRÖDERS Versuch, eine Beziehung zwischen dem Aequivalentenvolum und der Ausdehnung der Körper auszumitteln s. *Pogg.* 52, 282.

Da die elastischen Flüssigkeiten in so vielen Beziehungen, besonders in Hinsicht ihrer Verbindung nach einfachen Raumverhältnissen, die normalsten Materien sind; da an ihnen keine Cohäsion wahrgenommen wird, welche wahrscheinlich bei den tropfbarflüssigen und festen Stoffen auf ihre Ausdehnung durch Erwärmung störend einwirkt; da sie sich aufserdem sämmtlich bei gleicher Erhitzung gleich stark ausdehnen, so ist mit Wahrscheinlichkeit anzunehmen, dass ihre Ausdehnung auch eine *gleichförmige* sei, d. h. dass, wenn z. B. eine hinzugefügte Wärmemenge eine Ausdehnung um 0,001 bewirkt hat, eine zweite gleiche Wärmemenge eine weitere Ausdehnung genau wieder um 0,001 des ersten Volums hervorbringen werde. Dieses angenommen, zeigen alle übrige Stoffe, wenn man ihre Ausdehnung mit der der Luft vergleicht, eine *ungleichförmige Ausdehnung*, indem bei ihnen gleiche Wärmemengen in höheren Temperaturen gröfsere Ausdehnung bewirken, als in niedrigern. Theilt man die Volumzunahme, welche die verschiedenen Körper vom Gefrier- bis zum Siede-Punct des Wassers erfahren, in 100 gleiche Theile oder Grade, so findet man, dass bei weiterm Erhitzen die verschiedenen Materien um eine verschiedene Zahl von solchen Theilen weiter ausgedehnt werden, und zwar in folgendem Verhältnisse:

Nach DULONG u. PETIT.						Nach RUDBERG.	
Luft.	Quecksilb.	Platin.	Kupfer.	Eisen.	Glas.	Luft.	Quecksilb.
						— 35,96	— 36
0	0	0	0	0	0	0	0
						+ 50,04	+ 50
100	100	100	100	100	100	100	100
150	151,3						
200	204,6					198,81	200
250	255,1						
300	314,15	311,6	328,8	372,6	352,9	294,73	300
350	360						

DULONG u. PETIT legten die Ausdehnung der Luft um 0,375 (S. 206) zu Grunde; RUDBERG (*Jahresber.* 19, 44) die von ihm bestimmte um 0,364; aber hieraus allein sind die Abweichungen nicht erklärbar. Vgl. PAMBOUR (*Compt. rend.* 12, 655; auch *Pogg.* 53, 234).

Auf der Ausdehnung der Körper durch die Wärme beruhen die meisten *Thermometer*, welche die niedrigern Temperaturgrade anzeigen, und die für Bestimmung der höhern Hitzgrade eingerichteten *Pyrometer*. Da blofs die Gase und Dämpfe eine gleichförmige Ausdehnung besitzen, so geben die gewöhnlichen Thermometer, welche Quecksilber oder Weingeist enthalten, die wahre Temperaturzunahme nicht ganz richtig, sondern in der Hitze etwas zu hoch an, so wie sie auch untereinander nicht übereinstimmen. (Die Reduction der Grade eines Quecksilber-, Platin-, Kupfer- oder Eisen-Thermometers ergiebt sich einigermafsen aus Obigem). Bei Anwendung von Flüssigkeiten kommt aufserdem die Ausdehnung des Gefäfses, in welchem sie enthalten sind, in Anschlag, wodurch ihre scheinbare Ausdehnung eine geringere wird, als ihre wirkliche ist; und da nach obiger Tabelle die Ausdehnung des Glases in der Hitze viel stärker zunimmt, als die der Gase, so wird hierdurch der

Fehler des Quecksilber-Thermometers gewissermafsen corrigirt. Auch hat BELLANI (*Brugn. Giorn.* 15, 268; 16, 217 u. 294) gezeigt, dass sich die Kugeln der Quecksilberthermometer mit der Zeit meistens etwas zusammenziehen, so dass dann beim Eintauchen in schmelzendes Eis das Quecksilber ½ bis 1° R. über dem angemerkten Frostpuncte stehen bleibt; eine mit FLAUGERGUES (*Ann. Chim. Phys.* 21, 333) und AUG. DE LA RIVE u. F. MARCET (*Bibl. univ.* 22, 265) vom Druck der äufsern Luft auf die Thermometerkugel, da sich über dem Quecksilber ein luftleerer Raum befindet, abzuleitende Erscheinung. Vgl. auch v. YELIN (*Kastn. Arch.* 3, 109), KÄMTZ (*Schw.* 40, 200), EGEN (*Pogg.* 11, 276, 335 u. 517; 13, 33), LEGRAND (*Ann. Chim. Phys.* 63, 368), DESPRETZ (*Ann. Chim. Phys.* 64, 312; auch *Pogg.* 41, 58), RUDBERG (*Pogg.* 40, 39 u. 162) und HENRICI (*Pogg.* 50, 251).

Beim gewöhnlichen *Luftthermometer* ist die Luft in einer Glaskugel mit Röhre eingeschlossen, und diese durch einen Tropfen einer nicht leicht verdampfenden Flüssigkeit, wie Vitriolöl, gesperrt. GAY-LUSSAC (*Pogg.* 27, 435), POUILLET (*Pogg.* 41, 144). — Beim *Differentialthermometer* oder *Photometer* befindet sich die Luft in 2 mittelst einer Uförmig gebogenen Röhre vereinigten Kugeln; der Tropfen Flüssigkeit, welcher sich in der Röhre befindet, geht hin oder her, je nachdem die eine oder die andere Kugel stärker erhitzt wird, und zeigt hiermit Temperaturdifferenzen, aber keine bestimmte Grade an; ist die eine Kugel mit Rufs, die andere mit Blattgold bedeckt, so erhitzt sich erstere im Lichte stärker, als letztere, und so dient dieses Instrument zum Messen der Lichtstärke. LESLIE. Enthält das Instrument, statt Luft, Weingeistdampf nebst überschüssigem Weingeist, so ist es noch empfindlicher, HOWARD. — Das *Luft-Pyrometer* ist eine hohle Platinkugel, mit einer Ausleitungsröhre versehen. Je heftiger das Feuer, welchem man die Kugel aussetzt, desto mehr wird Luft ausgetrieben, welche man über Wasser auffängt und dem Maafse nach bestimmt. POUILLET (*Pogg.* 39, 367). — Das *Quecksilber-Thermometer* eignet sich für Temperaturen zwischen + 350° und — 38°; das *Weingeist-Thermometer* für Temperaturen von + 70° bis zu der gröfsten Kälte, da der Weingeist nicht gefriert. — BREGUET's *Metall-Thermometer*, bei welchen 3 sehr feine Streifen von Platin, Gold und Silber auf einander gelegt und zu einer Spirale gewunden sind, welche sich wegen der ungleichen Ausdehnung und Zusammenziehung dieser Metalle beim Erwärmen und Erkälten bewegt, und einen Zeiger in Bewegung setzt, dient weniger zur genauen Temperaturbestimmung, als, wegen seiner Dünne, zur Erkennung rasch vorübergehender Temperaturveränderungen (*Ann. Chim. Phys.* 5, 312; kürzer *Schw.* 20, 465). — Das *Metall-Pyrometer* besteht aus einer Stange von Silber, oder, bei hohen Hitzgraden, von Platin, in einer Hülse von Porcellan oder, mit Reisblei gemengtem, Thon befindlich. Die Metallstange dehnt sich in der Hitze stärker aus, als die Thonmasse, und setzt den Zeiger eines Zifferblattes in Bewegung. Vgl. DANIELL *Qu. J. of Sc.* 12, 309; Ausz. *Schw.* 32, 497).

REAUMUR theilt den Zwischenraum zwischen dem Schmelz- und Siedepunct des Wassers in 80, CELSIUS in 100*), DELISLE in 150 und FAHRENHEIT in 180 gleiche Theile. Die 2 Erstern setzen Null beim Schmelzpunct, DELISLE beim Siedepunct des Wassers, FAHRENHEIT bei 32° unter dem Schmelzpuncte; 9° F. sind = 7,5° D. = 5° C. = 4° R., wobei nur noch die verschiedene Stellung des Nullpunctes zu berücksichtigen ist.

---

*) Die in diesem Werke vorkommenden Temperaturangaben beziehen sich sämmtlich auf diese *hunderttheilige*, *centigrade Scale.*

R	C	F	R	C	F	R	C	F	R	C	F	R	C	F
+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	—	—	+
320	400	752	240	300	572	160	200	392	80	100	212	4	5	23
316	395	743	236	295	563	156	195	383	76	95	203	8	10	14
312	390	734	232	290	554	152	190	374	72	90	194	12	15	5
308	385	725	228	285	545	148	185	365	68	85	185	14,32	17,78	0
304	380	716	224	280	536	144	180	356	64	80	176	16	20	—4
300	375	707	220	275	527	140	175	347	60	75	167	20	25	13
296	370	698	216	270	518	136	170	338	56	70	158	24	30	22
292	365	689	212	265	509	132	165	329	52	65	149	28	35	31
288	360	680	208	260	500	128	160	320	48	60	140	32	40	40
284	355	671	204	255	491	124	155	311	44	55	131	36	45	49
280	350	662	200	250	482	120	150	302	40	50	122	40	50	58
276	345	653	196	245	473	116	145	293	36	45	113	44	55	67
272	340	644	192	240	464	112	140	284	32	40	104	48	60	76
268	335	635	188	235	455	108	135	275	28	35	95	52	65	85
264	330	626	184	230	446	104	130	266	24	30	86	56	70	94
260	325	617	180	225	437	100	125	257	20	25	77	60	75	103
256	320	608	176	220	428	96	120	248	16	20	68	64	80	112
252	315	599	172	215	419	92	115	239	12	15	59	68	85	121
248	310	590	168	210	410	88	110	230	8	10	50	72	90	130
244	305	581	164	205	401	84	105	221	4	5	41	76	95	139
									0	0	32	80	100	148

	a.	b.
1° R.	= 1,25° C.	= 2,25° F.
2	= 2,5	= 4,5
3	= 3,75	= 6,75

	c.	d.
1° C.	= 0,8° R.	= 1,8° F.
2	= 1,6	= 3,6
3	= 2,4	= 5,4
4	= 3,2	= 7,2

	e.	f.
1° F.	= 0,55° C.	= 0,44 R.
2	= 1,11	= 0,88
3	= 1,67	= 1,33
4	= 2,22	= 1,77
5	= 2,78	= 2,22
6	= 3,33	= 2,66
7	= 3,89	= 3,11
8	= 4,44	= 3,55

Wieviel Grade Fahr. sind 273° Cels.? — Nach der Tabelle sind 270° C. = 518° F.; die 3° C. weiter machen nach d. 5,4° F. zusammen (518 + 5,4) 523,4 F. Wieviel Grad Cels. sind 676° Fahr.? Nach der Tabelle sind 671° Fahr. = 355° C.; 5° Fahr. weiter machen nach e. 2,78° C., also zusammen (355 + 2,78) 357,78° C.

Wedgwood's Pyrometer beruht umgekehrt auf der Verkleinerung der Thoncylinder bei höherer Temperatur. Der erste Grad W. ist nach Wedgwood bei 598° C. und jeder Grad W. beträgt nach Demselben 72° C. Nach Guyton-Morveau hingegen befindet sich der erste Grad W. bei 270° C. und jeder Grad W. beträgt nur 34° C. Es scheint dies Pyrometer besonders deswegen sehr unsicher zu seyn, weil sich der Thoncylinder bei länger dauernder schwacher Glühhitze so stark zusammenzieht, wie bei kürzer dauernder heftiger.

Prinsep (*Ann. Chim. Phys.* 41, 247) macht Legirungen von Silber und Gold, welche in 10 Theilen 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 oder 9 Th. Gold halten; und für die höheren Grade Legirungen aus Gold und Platin, die in 100 Theilen 99, 98, 97 u. s. w. Gold halten. Platt geschlagene Knöpfe. Er bringt diese Legirungen in einzelnen Capellen in das Feuer, dessen Stärke man bestimmen will, und untersucht dann, welche geschmolzen sind. Nach einer vergleichenden Untersuchung mit einem aus

Gold verfertigten Luftpyrometer schmilzt Silber bei 999° C.; 9 Silber mit 1 Gold bei 1049°; 8 Silber mit 2 Gold bei 1070; 6 Silber mit 4 Gold bei 1099° und 3 Silber auf 7 Gold bei 1379°. Eine Legirung, die auf 30 Th. Gold 70 Platin enthält, ist im stärksten Essenfeuer nicht mehr schmelzbar.

7. **Die Wärme ertheilt vielen wägbaren Stoffen, je nach der Menge, nach welcher sie in ihnen angehäuft ist, eine verschiedene Farbe.** — So oft man diese Körper erhitzt, zeigen sie eine andere Farbe, als in der Kälte, aber bei jedesmaligem Erkalten tritt ihre alte Färbung wieder ein; hierbei erleiden sie keine chemische Aenderung.

Diese Erscheinung zeigt sich bei folgenden Flüssigkeiten, so wie festen Körpern im gepulverten Zustande:

Der blassgelbe Schwefel wird, nicht ganz bis zum Schmelzpunct erhitzt, braungelb. — Die Untersalpetersäure ist bei — 20° farblos, bei 0° blassgelb, bei + 20° pomeranzengelb und auch ihr Dampf erscheint um so dunkler, je heifser er ist. — Bei jedesmaligem Erhitzen bis nahe zum Glühen erscheint die weifse Titansäure, die weifse Tantalsäure und die weifse Molybdänsäure citronengelb; — die citronengelbe Scheelsäure pomeranzengelb, — das grüne Chromoxyd braun, — die pomeranzenfarbige Chromsäure roth, — das blafsgraue wasserfrei dreifach schwefelsaure Chromoxyd pfirsichblüthroth, — das citronengelbe einfach chromsaure Kali oder Natron morgenroth, — das pomeranzenfarbige Doppeltschwefelarsenik rothbraun, — das citronengelbe Dreifach-Schwefelarsenik orange bis zu rothbraun, — das weifse Antimonoxyd und die weifse antimonige Säure citronengelb, — die blassgelbe Antimonsänre braungelb, — das citronengelbe Wismuthoxyd orange bis zu rothbraun, — das sehr blass gelbweifse Zinkoxyd citronengelb, — das pomeranzengelbe Schwefelkadmium erst bräunlich, dann kermesinroth, — das gelbweifse Zinnoxyd pomeranzengelb, — das gelbe Bleioxyd braunroth, — die scharlachrothe Mennige violett, — das gelbe chromsaure Bleioxyd bräunlich, — das braunrothe Eisenoxyd dunkelbraun, — das farblose wässrige saure salpetersaure Eisenoxyd rothgelb, — das rothe Kupferoxydul bräunlichgrau, — das braunschwarze Kupferoxyd rein schwarz, — das ziegelrothe Quecksilberoxyd braunschwarz, — der scharlachrothe Zinnober karminroth, — das weifse schwefelsaure Quecksilberoxyd erst gelb, dann roth, — das gelbe basisch salpetersaure Quecksilberoxyd roth — und das gelbe Halb-Jodquecksilber roth.

Immer also ertheilt die höhere Temperatur eine dunklere Farbe und zwar meistens eine gelbe oder braune. — Schönbein (*Pogg.* 45, 263) vermuthet, die Hitze bewirke eine anfangende Zersetzung, die aber nicht bis zur Ausscheidung eines Bestandtheils gehe; so nehme das rothe Quecksilberoxyd beim Erhitzen die braunschwarze Farbe des Oxyduls an, weil es einen Theil des Sauerstoffs verliere, der aber noch auf eine besondere Weise in der Masse zurückgehalten werde u. s. w. Aber nicht alle Farbenveränderungen entsprechen einer solchen Hypothese.

8. **Die sich in den Körpern verbreitende Wärme häuft sich in denselben je nach ihrer verschiedenen Natur in verschiedener Menge an, man mag die Körper ihrem Gewichte oder ihrem Volum nach mit einander vergleichen. Die verschiedenen Körper bedürfen einer verschiedenen Menge von Wärme, um gleich stark erhitzt zu werden, und sie entlassen bei ihrem Erkalten um gleiche Temperaturgrade eine verschiedene Menge von Wärme. Diese verschiedene *Wärmecapacität* der Körper heisst *specifische Wärme*, wenn man das Gewicht. *relative Wärme*, wenn man das Volum**

zum Maaſsstabe beim Vergleichen nimmt. — Die specifische Wärme eines Körpers, multiplicirt mit seinem spec. Gewichte, giebt seine relative Wärme.

Beim Vermengen verschiedener Körper von verschiedenen Capacitäten und Temperaturen hält die Temperatur des Gemenges nicht das Mittel zwischen den Temperaturen der einzelnen Körper. — Gleiche Gewichte gleich stark erhitzter oder erkälteter Körper von verschiedenen Capacitäten erhöhen oder erniedrigen die Temperatur einer gleichen Wassermasse um verschiedene Grade. — Oder sie schmelzen eine verschiedene Menge von Eis auf 0°. — Gleich groſse und gleich erhitzte Kugeln von Stoffen, die eine verschieden groſse Capacität haben, bedürfen einer verschiedenen Zeit, um in einerlei Medium bis zu demselben Punct zu erkalten, wobei jedoch noch das ausstrahlende Vermögen der Oberfläche in Rechnung zu bringen oder gleich zu machen ist. — Oder die in einem Manometer eingeschlossenen Gase bedürfen einer verschiedenen Zeit, um, in einem wärmeren Medium befindlich, durch die Erwärmung gleich stark ausgedehnt zu werden. — Der ersten dieser Methoden bedienten sich Wilke, Crawford, Kirwan, Dalton, Potter; der zweiten Delaroche u. Bérard, Avogadro, Neumann, Regnault; der dritten vorzüglich Lavoisier u. Laplace mit ihrem *Calorimeter;* der vierten Mayer, Böckmann, Petit u. Dulong, Hermann, de la Rive u. Marcet; der fünften de la Rive u. Marcet, um die specifische oder relative Wärme der Körper zu bestimmen. — Auſserdem bediente sich Dulong bei den Gasen, indem er sie in eine Flöte blasen lieſs und die Höhe des Tons bestimmte, noch der Schallgeschwindigkeit, und Suermann der Erkältung, die das Verdunsten von Wasser in einem Strom des Gases hervorbringt.

Wärmecapacität der elastischen Flüssigkeiten bei gewöhnlichem Luftdruck.

	Spec. Wärme, die des Wass. = 1	Spec. Wärme, die der Luft = 1	Relative Wärme, die der Luft = 1	
Luft	0,2500	1,0000	1,0000	Clem. u. Desorm.
	0,2669			De la Roche u. Bérard
	0,3046			Suermann
Sauerstoffgas	0,1956	0,7328	0,8080	Apjohn
	0,2361	0,8848	0,9765	De la Roche u. Bérard
	0,2750	0,9028	0,9954	Suermann
		0,9069	1,0000	Clem. u. Des., De la Rive u. Marcet, Haykraft, Dulong
Wasserstoffgas		9,5774	0,6640	Clem. u. Desorm.
	3,2936	12,3401	0,9033	De la Roche u. Bérard
		14,423	1,0000	De la Rive u. Marcet, Haykraft, Dulong
	6,1892	20,3191	1,3979	Suermann
		21,2064	1,4590	Apjohn
Chlorgas . . .		0,4074	1,0000	De la Rive u. Marcet
Stickgas . . .	0,2754	1,0318	1,0000	De la Roche u. Bérard
	0,3138	1,0293	1,0005 *)	Suermann
		1,0741	1,0480	Apjohn
Wasserdampf	0,8470	3,1360	1,9600	De la Roche u. Bérard
Kohlenoxydgas	0,3123	1,0253	0,9925	Suermann
		1,0239	0,9960	Apjohn
		1,0302	1,0000	De la Rive u. Marcet, Dulong
	0,2884	1,0805	1,0340	De la Roche u. Bérard

*) Diese Zahl kann nicht richtig sein; denn 1,0293 . 0,9757 = 1,0043.

	Spec. Wärme, die des Wass. = 1	Spec. Wärme, die der Luft = 1	Relative Wärme, die der Luft = 1	
Kohlensaures Gas		0,6557	1,0000	Haykraft
	0,2124	0,6925	1,0655	Suermann
			1,1750	Dulong
		0,7838	1,1950	Apjohn
			1,2220	De la Rive u. Marcet
	0,2210	0,8280	1,2583	De la Roche u. Bérard
		0,9835	1,5000	Clement u. Desormes
Schwefligsaur. Gas		0,4507	1,0000	De la Rive u. Marcet
Hydrothion-Gas		0,8485	1,0000	— —
Salzsaures Gas		0,7925	1,0000	— —
Stickoxydul-Gas		0,6557	1,0000	— —
	0,2240	0,7354	1,1229	Suermann
			1,1600	Dulong
		0,7827	1,1930	Apjohn
	0,2369	0,8878	1,3503	De la Roche u. Bérard
Stickoxyd-Gas		0,9616	1,7000	De la Rive u. Marcet
Ammoniakgas		1,6968	1,0000	— —
Cyangas		0,5547	1,0000	— —
Oelbildendes Gas			1,0660	Haykraft
			1,5310	Dulong
	0,4207	1,5763	1,5530	De la Roche u. Bérard
			1,5309	De la Rive u. Marcet

Nach Haykraft haben alle Gase und nach De la Rive u. Marcet wenigstens alle einfache Gase einerlei relative Wärme, und die gröfsere, welche Haykraft bei ölbildendem Gase fand, leitet er von dessen Vermengung mit Aetherdampf ab. Aber die übrigen Beobachtungen lassen diese zuerst von Gay-Lussac (*Gilb.* 45, 321) ausgesprochene, aber später (*Gilb.* 48, 392) wieder zurückgenommene Ansicht noch sehr zweifelhaft.

Setzt man die Wärmemenge, welche nöthig ist, um Luft, die in einem Gefäfse mit nicht nachgebenden Wandungen eingeschlossen ist, um 1° zu erwärmen, = 1,000, so beträgt sie 1,421, wenn sich dieselbe Luftmenge unter demselben Drucke so eingeschlossen befindet, dass sie sich im Verhältniss ihrer Erwärmung, bei constant bleibendem Drucke, frei ausdehnen kann, und wenn man sie wieder auf ihr voriges Volum zusammenpresst, so müssen diese 0,421° Wärme, die der Volumvermehrung entsprechen, frei werden. Man hat daher zu unterscheiden: a) Relative Wärme bei constantem Volum und b) Relative Wärme bei constantem Druck. Dulong. (Die in der Tabelle gegebene relative Wärme bezieht sich auf b). Luft, Sauerstoff-, Wasserstoff- und Kohlenoxyd-Gas haben einerlei relative Wärme bei constantem Druck, daher darf man vermuthen, dass sie auch einerlei relative Wärme bei constantem Volum haben, und dass sie daher bei gleich starker Zusammenpressung gleich viel Wärme entwickeln. Kohlensaures Gas zeigt bei derselben Zusammenpressung blofs eine Temperaturerhöhung von 0,337°, Stickoxydulgas von 0,343° und ölbildendes Gas von 0,240°. Nimmt man an, dass alle Gase bei gleicher Zusammenpressung gleich viel Wärme entwickeln, so müssen die drei letzteren eine gröfsere relative Wärme bei constantem Volum besitzen; hiernach berechnet sich diese (die der Luft = 1 gesetzt) für kohlensaures Gas (0,337 : 0,421 = 1 : x) = 1,249 für Stickoxydulgas = 1,227 und für ölbildendes = 1,754; um die relative Wärme des kohlensauren Gases bei constantem Druck zu erhalten, dient die Proportion: 1,421 : 1,249 + 0,421 = 1 : x = 1,175 u. s. w. Nach diesen Annahmen entwickeln alle Gase unter gleichem Druck und bei gleichem Volum bei gleich starker Zusammenpressung gleich

viel Wärme; und die dadurch bewirkte Temperaturerhöhung verhält sich umgekehrt, wie die relative Wärme der Gase bei constantem Volum. DULONG.

Setzt man die relative Wärme der gemeinen Luft bei 0,7405 Meter äufserem Druck = 1, so ist die relative Wärme einer unter einem Druck von 1,0058 M. stehenden Luft (deren Dichtigkeit sich zu ersterer = 1,3583 : 1 verhält) nach DELAROCHE u. BÉRARD = 1,2369, während demnach die specifische Wärme dieser verdichteten Luft nur $\frac{1,2396}{1,3583}$ = 0,9126 beträgt, die specifische Wärme der Luft von gewöhnlichem Druck = 1 gesetzt. Setzt man die relative Wärme von Luft bei 0,758 Meter Druck auf 1, so hat sie nach CLEMENT u. DESORMES bei 0,379 M. Druck eine relative Wärme von 0,693, bei 0,189 M. von 0,540 und bei 0,095 M. von 0,368.

Setzt man die specifische Wärme der Luft bei — 20° = 1, so ist sie bei + 52° = 1,206; also nimmt die specifische Wärme der Gase mit der Temperatur zu. GAY-LUSSAC (*Ann. Chim.* 83, 108). Vgl. SUERMANN (*Ann. Chim. Phys.* 63, 327).

Auf den folgenden 2 Tabellen (S. 215 u. 218) bedeutet Av: Avogadro; — CD: Clement u. Desormes; — Cf: Crawford; — Dl: Dalton; — Dz: Despretz; — DM: De la Rive u. Marcet; — Hs: Hess; — Kw: Kirwan; — Hm: Hermann; — Nm: Neumann; — PD: Petit u. Dulong; — Pr: Potter; Rg: Regnault. — —

Specifische Wärme der tropfbaren und starren einfachen Stoffe, die des Wassers = 1,0000.

Diamant	0,1192	DM	Mangan,			Blei	0,0400	Dl
	0,1469	Rg	C haltend	0,1441	Rg	Eisen	0,1054	Hm
Graphit, nat.	0,2019	—	Arsenik	0,0804	Hm		0,1100	PD
— künstl.	0,1970	—		0,0810	Av		0,1130	Pr
Metallische Kohle [1]	0,2036	—		0,0814	Rg		0,1138	Rg
Kook [2]	0,2017	—	Antimon	0,0470	Nm		0,1300	Dl
— [3]	0,2031	—		0,0496	Hm	Kobalt	0,1070	Rg
Holzkohle stark gegl.	0,2415	—		0,0508	Rg	-C haltend	0,1171	—
	0,2009	DM		0,0520	Pr		0,1172	DM
— schwach geglüht	0,2964	—	Tellur	0,0515	Rg		0,1498	PD
Zuckerkohle	0,1592	—		0,0912	PD	Nickel	0,1035	—
Rufs aus Terp.-Oel [4]	0,1801	—	Wismuth	0,0270	Nm		0,1086	Rg
Gegl. Kienrufs	0,2570	Av		0,0288	PD	C haltend	0,1163	—
Thierkohle	0,2608	Rg		0,0308	Rg	Kupfer	0,0949	PD
Phosphor	0,1887	—		0,0330	Pr		0,0950	DM
	0,2900	Hm	Zink	0,0927	PD		0,0951	Rg
	0,3850	Av		0,0929	Nm		0,0960	Pr
Schwefel	0,1880	PD		0,0940	Pr		0,0961	Hm
	0,1900	Dl		0,0955	Rg	Quecksilb.	0,0318	DM
	0,2026	Rg		0,1000	Dl		0,0330	Kw, Pr
	0,2090	Nm	Kadmium	0,0385	Hm			
Selen	0,0675	Hm		0,0567	Rg		0,0333	Rg
	0,0834	DM		0,0576	DM	Silber	0,0557	PD
	0,0837	Rg	Zinn	0,0514	—		0,0570	Rg
Iod	0,0541	—		0,0515	PD		0,0590	Pr
	0,0890	Av		0,0560	Pr	Gold	0,0298	PD
Brom	5,1350	DM		0,0562	Rg		0,0324	Rg
Scheel	0,0350	—		0,0700	Dl		0,0340	Pr
	0,0364	Rg	Blei	0,0293	PD	Platin	0,0314	PD
Molybdän	0,0659	DM		0,0299	Hm		0,0324	Rg
	0,0722	Rg		0,0314	Rg	Palladium	0,0593	—
Uran	0,0619	—		0,0320	Pr	Iridium	0,0368	—

[1]) Aus Gasretorten. — [2]) Vom Anthracit aus Wales, 3 Proc. Asche haltend. — [3]) Von Cannel Kohle, 4–5 Proc. Asche haltend. — [4]) Durch eine glühende Röhre geleitet.

Die Wärmecapacität eines und desselben Körpers nimmt zu mit seiner Temperatur. Bestimmt man die specifische Wärme der folgenden Körper, indem man sie das eine Mal bis zu 100° erhitzt, dann in kaltes Wasser bringt und dessen Temperaturzunahme bestimmt, und das andre Mal, indem man sie bis zu 300° erhitzt, so finden sich folgende verschiedene specifische Wärmen:

Erhitzung bis zu	Eisen	Quecksilber	Zink	Antimon	Silber	Kupfer	Platin	Glas
100°	0,1098	0,033	0,0927	0,0507	0,0557	0,0949	0,0335	0,177
300°	0,1218	0,035	0,1015	0,0549	0,0611	0,1013	0,0355	0,190

Diejenigen Metalle, deren ungleichförmige Ausdehnung beim Erhitzen am raschesten wächst, nehmen dabei auch am meisten an specifischer Wärme zu; auch die relative Wärme steigt hierbei, sofern, wenn die Ausdehnung erst $\frac{1}{100}$ beträgt, die vermehrte Wärmecapacität schon etwa $\frac{1}{10}$ ausmacht. Dulong u. Petit.

Die specifische Wärme des Kupfers wird durch heftiges Schmieden von 0,095 auf 0,0935 herabgebracht, aber durch Ausglühen wieder auf 0,0949 erhöht; bei Blei und Zinn dagegen, die unter dem Prägstocke nicht an specifischem Gewicht zunehmen, vermindert sich auch nicht die specifische Wärme. Regnault.

Je gröfser das Atomgewicht eines Stoffes ist, desto weniger Atome desselben gehen auf ein bestimmtes absolutes Gewicht. Da z. B. 1 At. Wasserstoff 1 wiegt, 1 At. Schwefel 16 und 1 At. Silber 108, so gehn auf 1 Pfund Schwefel $\frac{1}{16}$ und auf 1 Pfund Silber $\frac{1}{108}$ so viel Atome, wie auf 1 Pfund Wasserstoff. Man hat daher die specifische Wärme (Wärmecapacität bei gleichem Gewicht) eines Stoffs mit seinem Atomgewicht zu multipliciren, um seine Wärmecapacität bei gleicher Atomzahl zu erhalten. Dieses ist auf folgender Tafel geschehn, auf welcher die Angaben der Tabellen S. 213 u. 215, von De la Roche u. Bérard, Regnault, Neumann und De la Rive u. Marcet benutzt sind.

Wärmecapacität der Atome der einfachen Stoffe.

	Spec. Wärme	Atom-Gew.	Product		Spec. Wärme	Atom-Gew.	Product
Sauerstoffgas	0,2361	8	1,8888	Antimon	0,0508	129	6,5532
Wasserstoffgas	3,2936	1	3,2936	Tellur	0,0515	64	3,2960
Stickgas	0,2754	14	3,8556	Wismuth	0,0308	106,4	3,2771
Diamant	0,1469	6	0,8814	Zink	0,0955	32,2	3,0751
Graphit	0,2019	6	1,2114	Kadmium	0,0567	55,8	3,1639
Kohle	0,2009	6	1,2054	Zinn	0,0562	59	3,3158
—	0,2415	6	1,4490	Blei	0,0314	103,8	3,2593
—	0,2964	6	1,7784	Eisen	0,1138	27,2	3,0954
Phosphor	0,1887	31,4	5,9250	Kobalt	0,1070	29,6	3,1672
Schwefel	0,2026	16	3,2416	Nickel	0,1086	29,6	3,2146
Selen	0,0837	40	3,3480	Kupfer	0,0951	31,8	3,0242
Iod	0,0541	126	6,8166	Quecksilber	0,0333	101,4	3,3766
Brom	0,1350	78,4	10,5840	Silber	0,0570	108,1	6,1617
Scheel	0,0364	95	3,4580	Gold	0,0324	199	6,4476
Molybdän	0,0722	48	3,4656	Platin	0,0324	98,7	3,1979
Mangan	0,1441	27,6	3,9772	Palladium	0,0593	53,4	3,1666
Arsenik	0,0814	75,2	6,1213	Iridium	0,0368	98,7	3,6322

Petit u. Dulong stellten in Folge ihrer genauen Bestimmungen der specifischen Wärme mehrerer einfachen Stoffe das Gesetz auf, dass ihre specifische Wärme in umgekehrtem Verhältnisse zu ihrem Atomgewicht stehe, also 1 Atom irgend eines einfachen Stoffes, es sei noch so grofs

oder klein, dieselbe Wärmecapacität besitze, oder zu gleich starker Erwärmung einer gleich grofsen Wärmemenge bedürfe, wie 1 Atom eines andern Stoffes. Die Ausnahmen, welche sie hierbei fanden, wurden durch die späteren Bestimmungen Regnault's, welche auf vorstehender Tafel vorzüglich benutzt wurden, gröfstentheils beseitigt. Bei den meisten Stoffen beträgt das Product der specifischen Wärme in das Atomgewicht annäherungsweise 3,2. Eine genaue Uebereinstimmung lässt sich nicht erwarten, da die spec. Wärme bei demselben Körper je nach seiner Dichtigkeit wechselt und mit dem Uebergange eines festen Stoffes in den tropfbaren und elastischen Zustand ohne Zweifel seine specifische Wärme bedeutend zunimmt.

In Bezug auf die nicht gasförmigen Stoffe vorstehender Tabelle ist folgendes zu bemerken: Die Abweichung beim Mangan ist vielleicht daraus zu erklären, dass das von Regnault untersuchte Metall Kohlenstoff enthielt, und die beim Iridium, dass es ebenfalls nicht rein war. — Phosphor, Iod, Arsenik, Antimon, Silber und Gold zeigen eine doppelt so grofse Wärmecapacität bei gleicher Atomzahl, als die meisten übrigen Stoffe. Diese Ausnahme liefse sich beseitigen, wenn man ihr Atomgewicht, wie es vielfach geschieht, auf die Hälfte setzte. Aber mit dem des Iods müsste consequenter Weise auch das des Wasserstoffes und Stickstoffes halbirt werden, wodurch ihre Wärmecapacität auf die Hälfte der gewöhnlichen herabgebracht werden würde. Auch würden durch diese Halbirung die chemischen Formeln unnöthig complicirt werden. — Die Wärmecapacität des flüssigen Broms scheint das 3fache von der gewöhnlichen zu betragen, aber der Analogie mit dem Iod zufolge lässt sich vermuthen, dass die des festen Broms blofs die 2fache der gewöhnlichen ist. — Die Wärmecapacität des Kohlenstoffs, als Diamant, ist ungefähr $\frac{1}{4}$, die des Graphit $\frac{1}{3}$ und die des Kohlenstoffs in Gestalt von Kohle ungefähr $\frac{1}{2}$ der gewöhnlichen. Diese Ausnahmen lassen sich nicht beseitigen; man kann das Atomgewicht des Kohlenstoffs nicht vervierfachen oder verdreifachen, auch nicht füglich verdoppeln, ohne grofse Uebelstände herbeizuführen.

Von den gasförmigen Stoffen schliefst sich der Stickstoff am besten dem Gesetze an, denn das gröfsere Product, das er gibt, ist von der mit der Gasform vermehrten specifischen Wärme abzuleiten. Auch der Wasserstoff, dessen specifische Wärme von De la Roche u. Bérard wohl etwas zu niedrig gefunden wurde, folgt dem Gesetze. Die Atome des Sauerstoffes dagegen scheinen nur die halbe Wärmecapacität zu besitzen. — Nimmt man mit Haykraft, De la Rive u. s. w. an, alle einfache Gase besitzen dieselbe relative Wärme, und hält man das Petit-Dulong'sche Gesetz ohne alle Ausnahme für gültig, so würde hierdurch das Gesetz von Berzelius (S. 46) erwiesen sein, nach welchem die einfachen Gase bei gleichem Volum gleich viel Atome haben, und die (S. 54) gegebene Eintheilung der einfachen Gase in 6-, 2- und 1-atomige wäre unbegründet. Aber obige Tabelle zeigt, dass auch bei den Gasen Ausnahmen von dem Petit-Dulong'schen Gesetze vorkommen. Allerdings wenn man Wasserstoffgas und Sauerstoffgas blofs unter einander vergleicht, und das Atomgewicht des Wasserstoffes = 1 und das des Sauerstoffns = 16 setzt, so erhält man als Wärmecapacität des Wasserstoffatoms 3,2936 . 1 = 3,2936 und des Sauerstoffatoms 0,2361 . 16 = 3,7776, also Producte, die sich denen der übrigen Stoffe nähern, Allein wenn man das Atomgewicht des Sauerstoffes = 16 setzt, so muss man das des Schwefels auf 32 erheben, und eben so das Atomgewicht der Metalle verdoppeln, und dann wird ihr Product nicht 3,2, sondern 6,4; oder wenn man den Schwefel auf 16 lässt, den Sauerstofl auf 8 und den Wasserstoff auf 0,5 setzt, so geben diese beiden Stoffe annäherungsweise 1,6, oder die Hälfte des Productes des Schwefels.

Nach allem diesen ist es unmöglich alle Ausnahmen bei den Petit-Dulong'schen Gesetze zu beseitigen; und da dieses nicht vollständig angeht, wäre es ungeeignet, einige dieser Ausnahmen durch Aenderung des Atomgewichts gewisser Stoffe aufzuheben, sobald diese Aenderungen

eine unnöthige Complication der chemischen Formeln herbeiführen. Aber diese Ausnahmen stehen in einem einfachen Verhältniss zur Regel. Setzt man die Wärmecapacität eines Atoms Schwefel und der meisten übrigen Stoffe = 1, so scheint die des Diamants $\frac{1}{4}$, die des Sauerstoffs $\frac{1}{2}$, die des Broms, Iods, Phosphors, Arseniks, Antimons, Silbers und Goldes 2 zu betragen.

Specifische Wärme der tropfbaren und starren Verbindungen, die des Wassers = 1,0000.

Cu^2O, natürl.	0,1073	Nm	Fe^2O^3, Eisenglanz	0,1669	Kg
HO, Eis	0,7200	CD		0,1692	Nm
	0,9000	Kw	SiO^2, Quarz	0,1719	Hm
	0,9200	Av		0,1790	Av
CaO	0,1790	Av		0,1883	Nm
	0,3000	Dl		0,1913	Rg
MgO	0,1696	Hm	TiO^2, künstl.	0,1716	—
	0,2439	Rg	— Rutil	0,1630	Hm
	0,2760	Nm		0,1703	Rg
YO	0,1347	Hm		0,1724	Nm
GO	0,2637	—	SnO^2, künstl.	0,0933	Rg
UO	0,0764	—		0,1110	Av
	0,1060	Nm	— Zinnstein	0,0900	Hm
MnO	0,1570	Rg		0,0931	Nm
ZnO	0,1248	—	MnO^2	0,1910	Av
	0,1320	Nm	BO^3, verglast	0,2374	Rg
	0,1370	Cf	WO^3	0,0722	Hm
	0,1410	Av		0,0798	Rg
	0,1488	Hm	MoO^3	0,1324	—
SnO	0,0940	Av	AsO^5	0,1279	—
PbO	0,0500	—		0,1319	Hm
—, geschmolzen	0,0509	Rg		0,1410	Av
—, Pulver	0,0512	—	— glasig	0,1309	DM
	0,0544	Hm	— opak	0,1320	—
NiO	0,1623	Rg	SbO^5	0,0901	Rg
—, weifs geglüht	0,1588	—	SbO^4	4,0953	—
	0,1370	Nm		0,1300	Nm
CuO	0,1420	Rg	NaF	0,2678	Hm
	0,1460	Av	CaF, Flussspath	0,1912	—
	0,227	Cf		0,2082	Nm
HgO	0,0490	Nm	— — geglüht	0,2149	Rg
	0,0500	Av	Cu^2Cl	0,1383	—
	0,0318	Rg	Hg^2Cl	0,0410	Av
Mn^3O^4	0,1651	Hm		0,0495	Hm
Pb^3O^4	0,0611	Nm		0,0520	Rg
	0,0650	Av	KCl	0,1403	Hm
Fe^3O^4, natürl.	0,1641	Nm		0,1840	Av
	0,1678	Rg	—, geschmolzen	0,1729	Rg
Ce^2O^3	0,0984	Hm	NaCl	0,2210	Av
Al^2O^3, künstl.	0,1963	—		0,2300	Dl
	0,2000	Av	—, geschmolzen	0,2140	Rg
— Corund	0,1942	Nm	—, Steinsalz	0,1817	Hm
	0,1976	Rg	LCl	0,2650	—
— Sapphir	0,1972	Nm	BaCl	0,0780	—
	0,2173	Rg	— geschmolzen	0,0896	Rg
Cr^2O^3	0,1796	—	SrCl	0,0972	Hm
	0,1960	Nm	— geschmolzen	0,1199	Rg
	0,2126	Hm	CaCl	0,1102	Hm
Bi^2O^3	0,0605	Rg		0,1940	Av
Fe^2O^3, künstl.	0,1757	—	— geschmolzen	0,1642	Rg
— stark geglüht	0,1681	—	MgCl, geschmolzen	0,1946	—

MnCl, geschmolzen	0,1425	Rg
ZnCl, — . .	0,1362	—
SnCl	0,1016	—
PbCl	0,0664	—
HgCl	0,0689	—
	0,0690	Av
	0,0715	Hm
AgCl	0,0844	—
— geschmolzen .	0,0911	Rg
TiCl^2	0,1914	—
SnCl^2	0,1476	—
PCl^3	0,2092	—
AsCl^3	0,1760	—
KBr, geschmolzen	0,1132	Rg
NaBr, — . .	0,1384	—
PbBr, — . .	0,0533	—
AgBr, — . .	0,0739	—
Cu^{2}J, — . .	0,0687	—
Hg^{2}J	0,0395	—
KJ	0,0657	Hm
— geschmolzen .	0,0819	Rg
NaJ —	0,0868	—
PbJ —	0,0427	—
HgJ —	0,0420	—
AgJ —	0,0616	—
Cu^{2}S, geschmolzen	0,1212	—
ZnS, Zink-Blende .	0,1145	Nm
	0,1230	Rg
SnS, geschmolzen	0,0836	—
PbS, Bleiglanz . .	0,0460	Av
	0,0509	Rg
	0,0527	Hm
	0,0530	Nm
FeS, geschmolzen	0,1357	Rg
CoS — . .	0,1251	—
NiS — . .	0,1281	—
HgS, Zinnober . .	0,0480	Av
	0,0512	Rg
	0,0520	Nm
	0,0528	Hm
	0,0597	DM
AgS, geschmolzen .	0,0746	Rg
FeCuS^2, Kupferkies	0,1289	Nm
Fe^{7}S^8, Magnetkies .	0,1533	—
	0,1602	Rg
Bi^{2}S^3	0,0600	—
CS^2	0,1969	Hm
	0,3290	DM
MoS^2, natürl. . .	0,1097	—
	0,1067	Nm
	0,1233	Rg
AsS^2	0,1111	Nm
SnS^2, Musivgold .	0,1193	Rg
FeS^2, Schwefelkies	0,1275	Nm
	0,1301	Rg
	0,1350	Av
	0,1396	DM
— Strahlkies . .	0,1332	Nm
AsS^3, natürl. . .	0,1050	Av
	0,1132	Nm
	0,1244	Hm

SbS^3	0,0840	Rg
— natürl. . . .	0,0907	Nm
	0,0995	Hm
	0,1286	RM
Fe^{2}AsS^2, natürl. .	0,1012	Nm
Co^{2}AsS^2, natürl. .	0,1070	—
CoAs	0,0920	—
Stahl, harter . .	0,1024	Pr
— weicher . . .	0,1080	—
Stahl	0,1185	Rg
Gusseisen, weifs .	0,1298	—
Fine Metall . .	0,1273	—
Messing	0,0939	—
SnBi	0,0400	—
Sn^{2}Bi	0,0450	—
Sn^{4}Bi^{2}Sb	0,0461	—
PbSb^2	0,0388	—
PbSn	0,0407	—
PbSn^2	0,0451	—
PbSn^{2}Bi	0,0448	—
PbSn^{2}Bi^2	0,0608	—
HgSn	0,0729	—
HgSn^2	0,0659	—
HgPb	0,0383	—
KO,HO	0,3580	Av
CaO,HO	0,3000	—
	0,4000	Dl
Al^{2}O^3,3HO . . .	0,4200	Av
Fe^{2}O^3, 3HO . . .	0,1880	—
KO, CO^2, trocken .	0,2370	—
— geschmolzen .	0,2162	Rg
NaO, CO^2 trocken	0,3060	Av
— geschmolzen .	0,2727	Rg
BaO, CO^2, natürl.	0,1078	Nm
	0,1104	Rg
SrO,CO^2, natürl. .	0,1445	Nm
— künstl. . . .	0,1448	Rg
CaO, CO^2, künstl.?	0,2030	Av
	0,2700	Dl
— Doppelspath .	0,2086	Rg
— Kalkspath . .	0,1945	Hm
	0,2046	Nm
— salin. Marmor .	0,2158	Rg
— Kreide . . .	0,2148	—
— Arragonit . .	0,2018	Nm
	0,2085	Rg
MgO, CO^2, natürl.	0,2220	Nm
CaO, CO^2 + MgO, CO$_2$		—
Bitterspath . .	0,2179	—
— Dolomit. . .	0,2174	Rg
PbO, CO^2, künstl.	0,0860	—
— Bleispath . .	0,0814	Nm
	0,0818	Hm
FeO, CO^2, natürl.	0,1820	Nm
	0,1934	Rg
Chrysolith . . .	0,2056	Nm
Zirkon	0,1456	Rg
Topas	0,2018	Nm
Zoisit	0,1940	—
Augit	0,1937	—
Diopsid	9,1906	—

Basalt. Hornblende	0,1976	—
Strahlstein	0,2046	—
Tremolit	0,2070	—
Adular	0,1861	—
Gem. Feldspath	0,1911	—
Albit	0,1961	Nm
Labrador	0,1926	—
Glas	0,1977	Rg
Flintglas	0,1900	Dl
Iserin	0,1762	Nm
KO, BO^3, geschmolz.	0,2049	Rg
NaO, BO^3 —	0,2571	—
PbO, BO^3 —	0,0905	—
$KO, 2BO^3$, —	0,2197	—
$NaO, 2BO^3$ —	0,2382	—
$PbO, 2BO^3$ —	0,1141	—
KO, CrO^3	0,1850	—
$KO, 2CrO^3$	0,1894	—
HO, SO^3	0,3490	DM
	0,3500	Dl
KO, SO^3	0,1690	Av
— geschmolzen	0,1901	Rg
NaO, SO^3, geschm.	0,2311	—
— trocken	0,2630	Av
BaO, SO^3, natürl.	0,1088	Nm
	0,1128	Rg
SrO, SO^3, natürl.	0,1356	Nm
— künstl.	0,1428	Rg
CaO, SO^3, natürl.	0,1854	Nm
— geglüht	0,1900	Av
	0,1966	Rg
MgO, SO^3, geglüht	0,2216	—
PbO, SO^3 —	0,0872	—
— nat.	0,0848	Nm
ZnO, SO^3, trocken	0,2130	Av
FeO, SO^3, —	0,1450	—
CuO, SO^3, —	0,1800	—
Apatit	0,1787	Hm

$3PbO, PO^5$, geschm.	0,0798	Rg
$2KO, PO^5$, —	0,1910	—
$2NaO, PO^5$ —	0,2283	—
$2PbO, PO^5$ —	0,0821	—
CaO, PO^5 —	0,1992	—
$3PbO, AsO^5$ —	0,0728	—
CaO, AsO^5 —	0,1563	—
KO, ClO^5 —	0,2096	—
KO, NO^5	0,2690	Av
— geschmolzen	0,2387	Rg
NaO, NO^5	0,2400	Av
— geschmolzen	0,2782	Rg
BaO, NO^5	0,1334	Hm
	0,1523	Rg
SrO, NO^5	0,1683	Hm
AgO, NO^5, geschm.	0,1435	Rg
$CaO, SO^3, 2HO$	0,2728	Nm
	0,3020	Av
Wässrige Salzsäure		—
von 1,153 spec. Gew.	0,6000	Dl
HO, NO^5	0,4450	Hs
$2HO, NO^5$	0,5100	—
— Salpeters. von 1,36	0,6300	Dl
— — 1,2	0,7600	—
— Ammon. von 0,948	0,0300	—
Weingeist	0,6220	Dz
Weingeist	0,6320	DM
Aether	0,5200	Dz
	0,5500	DM
Flücht. Brenzöl *)	0,4750	
Steinöl	0,4930	
Terpenthinöl	0,4248	Rg
	0,4620	Dz
	0,4720	Kw
	0,4880	DM
Olivenöl	0,5040	
Wallrathöl	0,5200	Dl

*) FARADAYS flüchtigstes Brenzöl des Oelgases.

Die specifische Wärme einer Verbindung ist um so geringer, in einem dichteren Zustande sich diese befindet; so wird sie durch starkes Glühen des Eisenoxyds und Nickeloxyds verringert. REGNAULT. — Der Dimorphismus scheint auf die specifische Wärme keinen grofsen Einfluss zu haben, z. B. bei Kalkspath und Arragonit, bei Schwefelkies und Strahlkies. NEUMANN. — Die specifische Wärme des Wassers bei 0° verhält sich zu der bei 100° = 1,000 : 1,0176. NEUMANN.

Auf der folgenden Tafel ist wiederum die specifische Wärme, so weit sie sicher bestimmt zu sein scheint, mit dem Atomgewichte multiplicirt, und so die Wärmecapacität der zusammengesetzten Atome gefunden.

Wärmecapacität der Atome der Verbindungen.

Nr.		Specif. W.	At. Gw.	Product.	Nr.		Specif. W.	At. Gw.	Product.
1.	Cu^2O	0,1173	71,6	7,683		YO	0,1347	40,2	5,415
2.	HO, Eis	0,7200	9	6,480		MnO	0,1570	35,6	5,589
3.	MgO	0,2439	20,7	5,049		ZnO	0,1320	40,2	5,306

Nr.		Specif. W.	At. Gw.	Product.
	PbO	0,0509	111,8	5,691
	NiO	0,1588	37,6	5,952
	HgO	0,0518	109,4	5,667
4.	$Mn^{3}O^{4}$	0,1651	114,8	18,953
	$Pb^{3}O^{4}$	0,0611	343,4	20,982
	$Fe^{3}O^{4}$	0,1641	113,6	19,062
5.	$Al^{2}O^{3}$	0,2173	51,4	11,169
6.	$Cr^{2}O^{3}$	0,1796	80,2	14,404
	$Bi^{2}O^{3}$	0,0605	236,8	14,326
	$Fe^{2}O^{3}$	0,1669	78,4	13,085
7.	SiO^{2}	0,1913	30,8	5,892
	TiO^{2}	0,1703	40,5	6,897
	SnO^{2}	0,0933	75	6,997
8.	MnO^{2}	0,1910	43,6	8,328
9.	BO^{3}	0,2374	34,8	8,261
10.	WO^{3}	0,0798	119	9,496
	MoO^{3}	0,1324	72	9,533
11.	AsO^{3}	0,1279	115,2	14,734
	SbO^{3}	0,0901	153	13,785
12.	SbO^{4}	0,0953	161	15,343
13.	CaF	0,2082	39,2	8,164
14.	$Cu^{2}Cl$	0,1383	99	13,692
	$Hg^{2}Cl$	0,0520	238,2	12,386
15.	KCl	0,1729	74,6	12,898
	$NaCl$	0,2140	58,6	12,540
	LCl	0,2650	41,8	11,077
	$AgCl$	0,0911	143,5	13,073
16.	$BaCl$	0,0896	104	9,318
	$SrCl$	0,1199	79,4	9,520
	$CaCl$	0,1642	55,9	9,179
	$MgCl$	0,1946	48,1	9,360
	$MnCl$	0,1425	63	8,977
	$ZnCl$	0,1362	67,6	9,207
	$SnCl$	0,1016	94,4	9,591
	$PbCl$	0,0664	139,2	9,243
	$HgCl$	0,0689	136,8	9,425
17.	$TiCl^{2}$	0,1914	95,3	18,240
	$SnCl^{2}$	0,1476	129,8	19,158
18.	PCl^{3}	0,2092	137,6	28,786
	$AsCl^{3}$	0,1760	181,4	31,926
19.	KBr	0,1132	117,6	13,312
	$NaBr$	0,1384	101,6	14,061
	$AgBr$	0,0739	186,5	13,782
20.	$PbBr$	0,0533	182,2	9,711
21.	$Cu^{2}J$	0,0687	189,6	13,025
	$Hg^{2}J$	0,0395	328,8	12,987
22.	KJ	0,0819	165,2	13,530
	NaJ	0,0868	149,2	12,950
	AgJ	0,0616	234,1	14,420
23.	PbJ	0,0427	229,8	9,812
	HgJ	0,0420	227,4	9,551
24.	$Cu^{2}S$	0,1212	79,6	9,647
25.	ZnS	0,1230	48,2	5,929
	SnS	0,0836	75	6,270
	PbS	0,0509	119,8	6,098
	FeS	0,1357	43,2	5,862
	CoS	0,1251	45,6	5,704

Nr.		Specif. W.	At. Gw.	Product.
	NiS	0,1281	45,6	5,841
	HgS	0,0480	117,4	6,017
26.	AgS	0,0746	124,1	9,258
27.	$Bi^{2}S^{3}$	0,0600	260,8	15,648
28.	CS^{2}	0,3290	38	12,502
29.	MoS^{2}	0,1233	80	9,864
	SnS^{2}	0,1193	91	10,856
30.	FeS^{2}	0,1301	59,2	7,702
31.	AsS^{2}	0,1111	107,2	11,910
32.	AsS^{3}	0,1132	123,2	13,946
33.	SbS^{3}	0,0907	177	16,054
34.	$CoAs$	0,0920	92	9,642
35.	$SnBi$	0,0400	165,4	6,616
36.	$Sn^{2}Bi$	0,0450	224,4	10,098
37.	$Pb^{2}Sb$	0,0388	336,6	13,060
38.	$PbSn$	0,0407	162,8	6,626
39	$PbSn^{2}$	0,0451	221,8	10,003
40.	KO,CO^{2}	0,2162	69,2	14,961
	NaO,CO^{2}	0,2727	53,2	14,508
41.	BaO,CO^{2}	0,1104	98,6	10,885
	SrO,CO^{2}	0,1448	74	10,715
	CaO,CO^{2}	0,2086	50,5	10,534
	MgO,CO^{2}	0,2220	42,7	9,479
	PbO,CO^{2}	0,0814	133,8	10,891
	FeO,CO^{2}	0,1934	57,2	11,062
42.	$2MgO,SiO^{2}$	0,2056	72,2	14,844
	$2ZrO,SiO^{2}$	0,1456	91,6	13,337
43.	KO,BO^{3}	0,2049	82	16,802
	NaO,BO^{3}	0,2571	66	16,969
44.	PbO,BO^{3}	0,0905	146,6	13,267
45.	$KO,2BO^{3}$	0,2197	116,8	25,661
	$NaO,2BO^{3}$	0,2382	100,8	24,010
46.	$PbO,2BO^{3}$	0,1141	181,4	20,698
47.	KO,CrO^{3}	0,1850	99,3	18,370
48.	$KO,2CrO^{3}$	0,1894	151,4	28,675
49.	HO,SO^{3}	0,3490	49	17,101
50.	KO,SO^{3}	0,1901	87,2	16,576
	NaO,SO^{3}	0,2311	71,2	16,454
51.	BaO,SO^{3}	0,1128	116,6	13,152
	SrO,SO^{3}	0,1428	92	13,138
	CaO,SO^{3}	0,1854	68,5	12,700
	MgO,SO^{3}	0,2216	60,7	13,451
	PbO,SO^{3}	0,0848	151,8	12,873
52.	$3PbO,PO^{5}$	0,0798	406,8	32,463
53.	$2KO,PO^{5}$	0,1910	165,8	31,668
	$2NaO,PO^{5}$	0,2283	133,8	30,546
54.	$2PbO,PO^{5}$	0,0821	295	24,219
55.	CaO,PO^{5}	0,1992	99,9	19,900
56.	$3PbO,AsO^{5}$	0,0728	450,6	32,804
57.	KO,AsO^{5}	0,1563	162,4	25,383
	KO,ClO^{5}	0,2096	122,6	25,697
	KO,NO^{5}	0,2387	101,2	24,156
	NaO,NO^{5}	0,2782	85,2	23,703
	AgO,NO^{5}	0,1435	170,1	24,409
58.	BaO,NO^{5}	0,1523	130,6	19,890
	SrO,NO^{5}	0,1683	106	17,840
59.	$CaO,SO^{3},2HO$	0,2728	86,5	23,597

NEUMANN zeigte zuerst, dass die Atome von gleicher stöchiometrischer Zusammensetzung eine gleiche Wärmecapacität besitzen, z. B. Metalloxyde, Schwefelmetalle, kohlensaure Salze und schwefelsaure Salze; und REGNAULT bestätigte dieses Gesetz in weiterer Ausdehnung über viele Reihen von Verbindungen. HERMANN zeigte bei einigen Schwefelmetallen, dafs sich durch Addition der Wärmecapacität der Atome von Metall und Schwefel die des zusammengesetzten Atoms finden lasse. Vgl. auch L. GMELIN (GEHLER *physik. Wörterbuch*, 9, 1941.). Das Gesetz, worauf sich dieses gründet, kann bis auf wenige Modificationen als allgemein gültig auf folgende Weise ausgesprochen werden: Die einfachen Atome, welche ein zusammengesetztes bilden, behalten hierin dieselbe Wärmecapacität, die sie für sich besitzen, und die Wärmecapacität eines zusammengesetzten Atoms ist daher die Summe der Wärmecapacitäten der dasselbe bildenden einfachen Atome. Einige Fälle lassen sich jedoch nur durch die Annahme erklären, dass die Wärmecapacität gewisser Stoffe, besonders des Sauerstoffs und Kohlenstoffs, je nach der Verbindung, in welcher sie sich befinden, nach einfachen Multiplen wechselt. Genaue Uebereinstimmung ist nicht zu erwarten, da, wie die so sehr abweichenden Angaben zeigen, wohl nur bei wenigen Stoffen die specifische Wärme ganz genau ermittelt ist, und die specifische Wärme desselben Stoffes je nach den Umständen variirt; besonders darf nicht übersehen werden, dafs überall, wo die specifische Wärme einer Verbindung im tropfbaren Zustande bestimmt wurde, die hieraus gefundene Wärmecapacität des Atoms höher ausfällt, als die Rechnung gibt, ohne Zweifel, weil, wie es beim Wasser erwiesen ist, mit dem Uebergange eines festen Körpers in den tropfbaren seine specifische Wärme bedeutend zunimmt. Indem daher blofs eine Annäherung der Berechnung an das Ergebniss der Beobachtung (welches nach der vorstehenden Tabelle im Mittel genommen und in einer Klammer beigefügt ist) nachgewiesen werden kann, sei es erlaubt, die Zahlen abzukürzen.

Zufolge der Tafel (S. 216) haben die Atome der meisten einfachen Stoffe die Wärmecapacität 3,2, welche die normale heifse; der Kohlenstoff, als Diamant, scheint $\frac{1}{4}$ (0,8) und der Sauerstoff $\frac{1}{2}$ (1,6) der normalen Capacität zu besitzen, dagegen Chlor, Brom, Iod, Phosphor, Arsenik, Antimon, Silber und Gold (und nach der specifischen Wärme der Verbindungen zu schliefsen, auch Kalium, Natrium und Lithium) das Doppelte der normalen Capacität = 6,4. In manchen Verbindungen scheint jedoch der Sauerstoff mit 2,4 oder mit $\frac{3}{4}$ der normalen Capacität und in das Eis selbst mit der normalen einzugehen; eben so scheinen bei Kohlenstoff, Schwefel und Stickstoff je nach der Verbindung, in der sie sich befinden, verschiedene Capacitäten unterschieden werden zu müssen.

1) *) 2 Cu 6,4 + O 1,6 = 8,0 (7,68).
2) H 3,2 + O 3,2 = 6,4 (6,48).
3) Metall 3,2 + O 2,4 = 5,6 (5,52).
4) 3 Metall 9,6 + 4 O (zu 2,4) 9,6 = 19,2 (19,66).
5) 2 Al 6,4 + 3 O (zu 1,6) 4,8 = 11,2 (11,17).
6) 2 Metall 6,4 + 3 O (zu 2,4) 7,2 = 13,6 (13,95).
7) Metall 3,2 + 2 O (zu 1,6) 3,2 = 6,4 (6,59).
8) Mo 3,2 + 2 O (zu 2,4) 4,8 = 8,0 (8,33).
9) B 3,2 + 3 O (zu 1,6) 4,8 = 8,0 (8,26).
10) Metall 3,2 + 3 O (zu 2,4) 7,2 = 10,4 (9,51).
11) Metall 6,4 + 3 O (zu 2,4) 7,2 = 13,6 (14,26).
12) Sb 6,4 + 4 O (zu 2,4) 9,6 = 16,0 (15,3).
13) Ca 3,2 + F 6,4 = 9,6 (8,16); stimmt wenig.
14) 2 Metall 6,4 + Cl 6,4 = 12,8 (12,04).
15) Metall 6,4 + Cl 6,4 = 12,8 (12,40).
16) Metall 3,2 + Cl 6,4 = 9,6 (9,31).
17) Metall 3,2 + 2 Cl 12,8 = 16,0 (18,69, aber flüssig).
18) P oder As 6,4 + 3 Cl 19,2 = 25,6 (30,36, aber flüssig).

---

*) Diese Nummern beziehen sich auf die in der ersten Spalte der Tafel S. 222 u. 223.

19) Metall 6,4 + Br 6,4 = 12,8 (13,71).
20) Pb 3,2 + Br 6,4 = 9,6 (9,71).
21) 2 Metall 6,4 + J 6,4 = 12,8 (13,0).
22) Metall 6,4 + J 6,4 = 12,8 (13,6).
23) Metall 3,2 + J 6,4 = 9,6 (9,63).
24) 2 Cu 6,4 + S 3,2 = 9,6 (9,65).
25) Metall 3,2 + S 3,2 = 6,4 (5,7 bis 6,3); die grofse Abweichung lässt vermuthen, dass der Schwefel in mehreren dieser Verbindungen mit einer kleinen Wärmecapacitet, etwa von 2,4 enthalten ist.
26) Ag 6,4 + S 3,2 = 9,6 (9,26).
27) 2 Bi 6,4 + 3 S 9,6 = 16,0 (15,65).
28) Wenn man dem Kohlenstoff in dieser Verbindung die 8fache Capacität zuschreibt von der, die er als Diament besitzt, oder die 2fache normale, so erhält man: C 6,4 + 2 S 6,4 = 12,8 (12,5).
29) Metall 3,2 + 2 S 6,4 = 9,6 (10,36).
30) Fe 3,2 + 2 S (zu 2,4) 4,8 = 8,0 (7,7).
31) As 6,4 + 2 S 6,4 = 12,8 (11,9).
32) As 6,4 + 3 S (zu 2,4) 7,2 = 13,8 (13,95).
33) Sb 6,4 + 3 S (zu 3,2) 9,6 = 16,0 (16,05).
34) Co 3,2 + As 6,4 = 9,6 (9,64).
35) Sn 3,2 + Bi 3,2 = 6,4 (6,6).
36) 2 Sn 6,4 + Bi 3,2 = 9,6 (10,1).
37) 2 Pb 6,4, Sb 6,4 = 12,8 (13,06).
38) wie 35); 39) wie 36).
40) KO (K 6,4 + O 2,4) 8,8 + CO^2 (C 1,6 + 2 O, zu 2,4 = 4,8) 5,6 = 14,4 (14,5 bis 14,9).
41) Met. O (nach 3) 5,6 + CO^2 (nach 40) 5,6 = 11,2 (10,51); stimmt nicht genügend.
42) Gibt kein genügendes Resultat.
43) KO 8,8 + BO^3 (nach 9) 8,0 = 16,8 (16,8 bis 16,9).
44) PbO (nach 3) 5,6 + BO^3 8,0 = 13,6 (13,27).
45) KO 8,8 + 2 BO^3 16,0 = 24,8 (24,0 bis 25,7).:
46) PbO 5,6 + 2 BO^3 16,0 = 21,6 (20,7).
47) KO 8,8 + CrO^3 (Cr 3,2 + 3 O, zu 2,4 = 7,2) 10,4 = 19,2 (18,4).
48) KO 8,8 + 2 CrO^3 20,8 = 29,6 (28,4).
49) HO (nach 2) 6,4 + SO^3 (S 3,2 + 3 O zu 1,6 = 4,8) 8,0 = 14,4 (17,1); stimmt nicht.
50) KO 8,8 + SO^3 8,0 = 16,8 (16,4 bis 16,6).
51) Met. O 5,6 + SO^3 8,0 = 13,6 (13,06).
52) 3 PbO (3 . 5,6) 16,8 + PO^5 (P 6,4 + 5O zu 1,6 = 8,0) 14,4 = 31,2 (32,46).
53) 2 KO (2 . 8,8) 17,6 + PO^5 14,4 = 32,0 (30,5 bis 31,7).
54) 2 PbO (2 . 5,6) 11,2 + PO^5 14,4 = 25,6 (24,2).
55) CaO 5,6 + PO^5 14,4 = 20,0 (19,9).
56) 3 PbO (3 . 5,6) 16,8 + AsO^5 14,4 = 31,2 (32,8).
57) KO 8,8 + AsO^5 14,4 = 23,2 (25,4). — Da KO,ClO^5 und KO,NO^5 dieselbe Capacität zeigen, so muss die von ClO^5 und von NO^5, wie die von AsO^5 14,4, also der Stickstoff in der Salpetersäure mit der doppelten Capacität enthalten sein.
58) BaO 5,6 + NO^5 14,4 = 20,0 (17,8 bis 19,9).
59) CaO 5,6 + SO^3 8,0 + 2 HO (2 . 6,4) 12,8 = 26,4 (23,6), also bedeutende Abweichung.

H. Schröder (*Pogg.* 52, 269) geht von denselben Grundsätzen aus; er nimmt ebenfalls an, dass gewisse Stoffe, je nach der Verbindung, in welcher sie sich befinden, eine verschiedene Wärmecapacität der Atome besitzen können, und bringt diese Aenderung der Capacität eines Stoffes mit der Aenderung seines Aequivalentenvolums in Verbindung; so dass ein Stoff in derjenigen Verbindung die geringste Capacität besitzt, in welcher er sich mit einem geringeren Aequivalentenvolum befindet (vgl. S. 75 — 79). Der Sauerstoff z. B. tritt nach Schröder in diejenigen Verbindungen, in welchen sein Aequivalentenvolum 2,7 beträgt

(das Atomgewicht des Sauerstoffs = 8 gesetzt), namentlich in die Verbindungen von 1 At. Metall mit 1, von 2 At. Metall mit 3 und von 3 At. Metall mit 4 At. Sauerstoff, mit der Wärmecapacität von 2,4 und in diejenigen Verbindungen, in welchen sein Volum 1,35 beträgt, wie in die Verbindungen von 1 At. Metall mit 2 At. Sauerstoff mit der Capacität von 1, 8 ($\frac{3}{4}$ von 2,4). Aehnlich verhält es sich mit den Verbindungen des Schwefels und anderer Stoffe, was in der Abhandlung ausführlicher nachzusehen ist.

Es möchte wohl keinem Zweifel unterliegen, dass die Wärmecapacität der Atome der Verbindungen um so kleiner ausfällt, je stärker die Verdichtung ihrer Bestandtheile. Dieses ergibt sich auch (allerdings nicht überall) bei Anwendung der (S. 78) vorgelegten Berechnungsweise der Verdichtung. Je kleiner der Divisor, desto mehr beträgt die Zahl der zusammengesetzten Atome in demselben Raume, desto verdichteter sind die Bestandtheile in der Verbindung. Nach S. 79 beträgt der Divisor bei FeS^2 6, bei MoS^2 7, bei SnS^2 8, und nach der Tafel S. 221 ist die Wärmecapacität von FeS^2 7,702, von MoS^2 9,864 und von SnS^2 10,856. — Diese Hinweisungen auf den Zusammenhang zwischen der Verdichtung und der Wärmecapacität der Bestandtheile in ihren Verbindungen möge vor der Hand genügen, bis mit gröfserer Sicherheit ausgemittelt sein wird, auf welche Weise die Verdichtung der Bestandtheile in den Verbindungen zu berechnen ist.

Avogadro's Berechnungsweise der Wärmecapacität der zusammengesetzten Atome erscheint, da sie auf allzugewagten Voraussetzungen beruht, weniger annehmbar.

Man kann die Capacität der Körper für die Wärme aus ihrer Adhäsion gegen dieselbe erklären und annehmen, diese Adhäsion sei bei den Atomen der meisten Körper eine gleiche, so dass sie, in ein gleichförmiges Medium von Wärme eingetaucht, in gleicher Temperatur befindlich, dieselbe Menge in sich aufsaugen. Sofern die vermöge der Adhäsion an den Körpern haftende und dieselben ausdehnende Wärme durchaus nichts von ihrer Elasticität verloren hat, und die Körper sogleich verlässt, so wie ein benachbarter Körper eine nur um das geringste niedrigere Temperatur hat, so nennt man die auf die angegebene Weise sich in den Körpern aufhaltende Wärme *freie, ungebundene, fühlbare Wärme* *).

Chemische Verhältnisse.

I. *Verbindungen der Wärme mit den wägbaren Stoffen zu Flüssigkeiten.*

Sämmtliche wägbare, sowohl tropfbare als elastische Flüssigkeiten sind anzusehen als chemische Verbindungen wägbarer Stoffe mit einer gewissen gröfsern Wärmemenge; bei Abwesenheit der Wärme würden alle wägbaren Stoffe in starrem Zustande erscheinen.

---

*) Clement u. Desormes schreiben auch dem luftleeren Raume eine Wärmecapacität zu, welche sie, die Capacität eines gleichen Volums Luft zu 1 gesetzt, = 0,41 gefunden haben wollen. Allein Gay-Lussac hat gezeigt, dass wenn man in einer 0,075 Meter weiten Röhre eine

Stoffe, welche bei niederer Temperatur fest erscheinen, werden bei höherer tropfbar- und elastisch-flüssig; es verschwindet bei dieser Veränderung ihres Aggregatzustandes ein Theil der Wärme sowohl für das Gefühl, als auch für das Thermometer, da diese nun chemisch verbunden und dadurch bis zu einem gewissen Punct ihrer Elasticität beraubt ist. Kehren diese Körper in ihren vorigen Aggregationszustand zurück, so wird diese Wärme wieder durch Gefühl und Thermometer bemerkbar. Die so mit den gewichtigen Stoffen zu Flüssigkeiten verbundene Wärme heifst daher *gebundene, latente, verborgene Wärme,* sofern ihr Gleichgewichtsstreben bis auf einen gewissen Punct durch die Affinität des ponderablen Stoffs überwunden ist, oder auch *Flüssigkeitswärme,* sofern sie als Ursache der Flüssigkeit der wägbaren Stoffe angesehen wird. — Es ist jedoch wahrscheinlich, dass auch feste Körper Wärme chemisch gebunden enthalten, wie sich aus II. ergeben wird. — Ein Körper kann demnach die Wärme auf zweierlei Weise enthalten, erstens chemisch verbunden, zweitens adhärirend.

Torricellische Leere darstellt, in welcher sich ein empfindliches Thermometer befindet, und durch schnelles Auf- und Niedersteigenlassen des Quecksilbers die Leere bald verengert, bald erweitert, keine Erhitzung oder Erkältung wahrgenommen wird, aufser, wenn etwas Luft zugegen ist. Vgl. Prevost (*Ann. Chim. Phys.* 31, 429). Clement u. Desormes dagegen liefsen in einem mittelst der Luftpumpe erzeugten unvollkommenen luftleeren Raum Luft treten, und leiteten die dabei entstandene Temperaturerhöhung von derjenigen Wärme ab, welche aus dem luftleeren Raume mittelst der eindringenden Luft ausgetrieben worden wäre. Allein diese Wärme lässt sich füglicher daraus erklären, dass die noch im Gefäfse befindliche, so wie die zuerst eingetretene Luft durch die nachfolgende zusammengepresst wird, womit ihre specifische Wärme abnimmt. Auch haben Aug. de la Rive u. F. Marcet (*Bibl. univ.* 22, 265) gezeigt, dass wenn sich in diesem luftleeren Raume dicht an der Oeffnung, durch welche die Luft eintritt, ein Thermometer befindet, dieses in den ersten Augenblicken, wo die Luft eintritt, sinkt, und erst später steigt, ein Beweis, dass die zuerst eintretende Luft bei ihrer Ausdehnung Wärme verschluckt, die sie bei der folgenden Zusammenpressung durch die nachströmende Luft wieder frei werden lässt. Hiermit hängt folgende Erfahrung zusammen: Lässt man Oelgas, durch 30 Atmosphären verdichtet, in einen 3 Fufs langen Cylinder treten, der am andern Ende verschlossen ist, so wird dieses sehr warm, dagegen das Ende, durch welches das Gas eintritt, sehr kalt (*Qu. J. of Roy. Inst. N. S.* 2, 474; auch *Schw.* 51, 106). — Ist die Wärmecapacität aus einer Adhäsion der Wärme an die wägbaren Körper abzuleiten, so kann von einer Capacität des leeren Raumes nicht wohl die Rede sein. Auf der andern Seite möchte dennoch die Anwesenheit von *etwas* Wärme im luftleeren Raume nicht geläugnet werden können; denn die Expansivkraft der Wärme wird durch die Adhäsion, welche die festen Wandungen des luftleeren Raumes auf dieselbe ausüben, nicht in dem Grade überwunden werden können, dass nicht noch etwas Wärme in demselben bliebe, und je heifser diese Wandungen sind, desto mehr Wärme werden sie im unabsorbirten Zustande in der Leere lassen; oder, nach der gewöhnlichen Ansicht: die den leeren Raum begränzenden Wandungen schicken durch denselben beständig Wärmestrahlen aus und erhalten wieder; der leere Raum muss demnach mit, sich nach allen Richtungen kreuzenden Wärmestrahlen gefüllt sein.

1. Bildung von tropfbaren Flüssigkeiten.

Ein fester Körper, in einem kalten Medium befindlich, ist, wenn in letzteres allmälig mehr Wärme übergeführt wird, bei einer gewissen Temperatur desselben im Stande, einen Theil dieser Wärme zu binden, und erzeugt damit, wenn äufserer Druck gegeben ist, eine tropfbare Flüssigkeit. Die Temperatur, bei welcher diese Schmelzung erfolgt, der *Schmelzpunct,* ist bei verschiedenen Stoffen sehr verschieden; je gröfser ihre Affinität gegen die Wärme, desto eher fesseln sie auch die nur in geringer Menge im Medium verbreitete Wärme; je geringer die Affinität, in desto gröfserer Menge muss die Wärme in und um sie angehäuft sein, wenn ihr Ausdehnungsbestreben von der schwachen Affinität der Körper überwunden werden soll. — Der Weingeist ist noch bei — 90° flüssig, Quecksilber schmilzt bei — 40°, Eis über 0°, Schwefel bei + 109°, manche Metalle unter der Glühhitze, andere erst in den höchsten Hitzgraden, und der Kohlenstoff vielleicht bei keiner bis jetzt hervorgebrachten Hitze. *Leicht- und streng-flüssige Körper, Corpora fusibilia* und *refractaria.* Nur solche Verbindungen, welche sich schon unter ihrem Schmelzpunct zersetzen, sind nicht schmelzbar; z. B. Holz. — Der Schmelzung mancher Körper geht eine Erweichung voraus, welche ihre Theile fähig macht, an einander zu kleben. Schweifsen des Eisens und anderer Metalle; Zusammensintern der Porcellanmasse; Erweichung des Wachses.

Bei demselben Körper ist der Schmelzpunct völlig constant; denn, so lange noch zu schmelzender Körper übrig ist, so macht dieser die im Ueberschuss zugeführte Wärme latent, und erst nach der völligen Schmelzung stellt sich in der entstandenen Flüssigkeit bei weiterem Hinzufügen von Wärme eine höhere Temperatur ein. Vermindert man umgekehrt die Wärme im umgebenden Medium, so tritt die gebildete Flüssigkeit anfänglich blofs diejenige freie Wärme an das Medium ab, durch welche sie über den Schmelzpunct hinaus erwärmt worden war; sinkt aber zuletzt die Temperatur des Mediums unter den Schmelzpunct, so trägt jetzt wieder das Bestreben der Wärme, das umgebende wärmeleere Medium zu erfüllen, über ihre Affinität zum festen Körper den Sieg davon, die Wärme verlässt den wägbaren Stoff, und derselbe tritt wieder in seinen festen Zustand zurück. Die Temperatur, bei welcher das Festwerden eines Körpers erfolgt, der *Gefrierpunct,* fällt meistens mit dem Schmelzpuncte zusammen, denn so wie auf der einen Seite ein fester Körper beim Hinzufügen von Wärme nicht eher eine Temperatur über seinem Schmelzpunct annimmt, als bis er die zur Schmelzung nöthige Wärmemenge gebunden hat, so erkaltet eine Flüssigkeit meistens vor ihrem völligen Festwerden nicht unter ihren Schmelzpunct, indem die Wärmeentziehung von aufsen durch die aus der chemischen Verbindung frei werdende Wärme so lange ersetzt wird, bis alle Flüssigkeit verschwunden ist. Jedoch können einige

Flüssigkeiten, wie Wasser, bei grofser Ruhe mehrere Grade unter ihren Schmelzpunct erkalten, und gefrieren dann, besonders beim Bewegen, oft augenblicklich, wobei die Temperatur des Körpers wieder auf seinen Schmelzpunct in die Höhe geht. (S. 9 u. 10). Ueber das schwierige Gefrieren des Wassers in luftleeren Gefäfsen vergl. AUGUST und KRIES (*Pogg.* 52, 184 u. 636).

Während reines Wasser beim Bewegen nur sehr wenig unter seinen Schmelzpunct abgekühlt werden kann, so kann bei wässrigen Salzlösungen, selbst bei starkem Schütteln, die Erkältung unter den Schmelzpunct 1 und mehrere Grade betragen, und die Materie, aus der das Gefäfs besteht (Glas, Blei, Kupfer) hat hierauf keinen Einfluss. DESPRETZ.

a. Menge des in 1000 Th. Wasser gelösten Salzes.

b. Maximum der Erkältung während des Umrührens der in einem Kupfergefäfs befindlichen, und mit einer Kältemischung umgebenen Salzlösung vor dem Erstarren.

c. Mit anfangendem Erstarren eintretende Temperatur, oder Schmelzpunct.

Tr. kohlens. Kali			Tr. kohlens. Natron		Kochsalz		Chlorcalcium	
a	b	c	b	c	b	c	b	c
6,173	— 1,79°	— 0,19°	— 1,21°	— 0,24°	— 0,42°	— 0,36°	— 1,38°	— 0,23°
12,346	— 2,29°	— 0,37°	— 1,53°	— 0,46°	— 1,20°	— 0,71°		— 0,53°
24,692	— 2,41°	— 0,76°	— 1,44°	— 0,95°	— 2,25°	— 1,41°	— 1,12°	— 1,03°
37,039	— 2,73°	— 1,16°			— 2,77°	— 2,12°	— 3,92°	— 1,61°
74,078	— 2,26°	— 1,26°			— 5,35°	— 4,34°	— 5,59°	— 3,56°
148,156	— 5,05°	— 1,82°			— 9,83°	— 9,20°	— 9,99°	— 8,91°

Bei mehr als 24,693 kohlensaurem Natron auf 1000 Wasser krystallisirt beim Bewegen statt des Eises das Salz heraus. Es ist auffallend, dass das verwitternde, minder lösliche kohlensaure Natron den Gefrierpunct des Wassers mehr erniedrigt, als das kohlensaure Kali; dagegen erniedrigt ihn das löslichere schwefelsaure Natron mehr, als das schwefelsaure Kali. DESPRETZ.

Bringt man zu Eis auf 0° gleichviel Wasser auf + 75°, so schmilzt alles Eis, und das erhaltene Wasser zeigt eine Temperatur von 0°. Es sind demnach die 75° Wärme des Wassers verschluckt, chemisch gebunden worden, um eine gleiche Menge EIS von 0° in Wasser von 0° zu verwandeln. Bringt man Wasser auf 0° zusammen mit Eis unter 0°, so gefriert das Wasser, und die Temperatur des Eises steht beim richtigen Verhältnisse auf 0°. 1 ℔ Eis auf — 75° würde mit 1 ℔ Wasser auf 0° 2 ℔ Eis auf 0° liefern. Hier wird die latente Wärme wieder frei, und erhöht die Temperatur des Eises.

Während hiernach die latente Wärme des Wassers 75° beträgt, ist sie beim Zinne blofs 13,314° und beim Blei 5,858°. RUDBERG (*Pogg.* 19, 125); vergl. G. A ERMAN, A. u. F. SVANBERG, DESPRETZ (*Pogg.* 20, 282; 26, 291; 52, 177); nach Letzteren scheint die latente Wärme, gleich der specifischen, ungefähr im umgekehrten Verhältnisse zum Atomgewicht der Stoffe zu stehen.

Die meisten Stoffe ziehn sich bei ihrem Uebergange aus dem tropfbaren in den starren Zustand zusammen; nur von folgenden ist es bekannt, dass sie sich hierbei ausdehnen: Wasser, Wismuth und Gusseisen nach REAUMUR, Kupfer nach KARSTEN, Silber nach PERSOZ (*Chim. molecul.* 240), einige Legirungen des Wismuths, so wie Bleioxyd, nach MARX; dass sich auch das Antimon ausdehne, wie REAUMUR angab, fand MARX nicht bestätigt. Das Wasser dehnt sich nach LE ROYER u. DUMAS beim Erstarren um $\frac{1}{10}$ aus, das Wismuth nach MARX wenigstens um $\frac{1}{32}$. Feste Stücke dieser Stoffe schwimmen auf dem geschmolzenen Theile. Indem beim Gefrieren derselben gewöhnlich zuerst der äufsere Theil erhärtet, so bewirkt der eingeschlossene noch flüssige Theil bei seinem

Erstarren eine Sprengung der erstarrten Rinde oder des Gefäfses, um einem Theil nach austreten zu können. Geschmolzenes Wismuth, in eine Glasröhre aufgesogen, zersprengt sie beim Erstarren. MARX (*Schw.* 58, 454; *J. pr. Chem.* 22, 135). — Mit dieser Ausdehnung scheint es zusammenzuhängen, dass solche Stoffe, namentlich Wasser, schon einige Grade über ihrem Gefrierpunct ihre gröfste Dichtigkeit zeigen, und sich von da um so mehr ausdehnen, je mehr sich ihre Temperatur dem Gefrierpunct nähert. (S. 204).

Metalllegirungen zeigen oft 2 Gefrierpuncte, d. h. beim Erkalten des geschmolzenen Gemisches behalten sie bei 2 Puncten längere Zeit dieselbe Temperatur; dieses tritt ein, wenn die Metalle nicht nach dem stöchiometrischen Verhältnisse verbunden sind, nach welchem sie sich zu einer starren Verbindung vereinigen; das überschüssige Metall erstarrt dann zuerst, und erst bei niederer Temperatur die innigere Verbindung. RUDBERG (*Pogg.* 18, 240).

Ueber die Zusammenpressbarkeit der tropfbaren Flüssigkeiten, welche wenig beträgt und wenigstens beim Wasser dem MARIOTTE'schen Gesetze folgt, s. OERSTEDT (*Schw.* 52, 9); COLLADON u. STURM (*Ann. Chim. Phys.* 35, 113; auch *Pogg.* 12, 39 u. 161).

2. Gasbildung.

Allen wägbaren Stoffen kommt eine Affinität gegen die Wärme zu, vermöge welcher sie sich mit derselben zu einer *elastischen Flüssigkeit*, einem *Gas*, zu vereinigen streben. Ein jedes Gas besteht hiernach aus Wärme und einem wägbaren Stoff, der *ponderablen Basis*, oder *wägbaren Grundlage*.

Diese Affinität ist sehr verschieden. Mit gröfserem Bestreben zur Gasbildung begabte Stoffe heifsen *flüchtige*, die, bei denen diese Neigung geringer ist, *feuerbeständige*, *fixe*; *Corpora volatilia* und *fixa*. Im Ganzen sind die Körper um so flüchtiger, je leichter schmelzbar sie sind; jedoch ist z. B. das Wasser flüchtiger, als das Quecksilber und Vitriolöl. — Je inniger die Verbindung zwischen dem wägbaren Stoffe und der Wärme, desto schwieriger lässt sich seine Gasform durch Druck und Erkältung aufheben, desto permanenter ist das Gas; wiewohl ein allmäliger Uebergang statt findet, von denjenigen Gasen, welche gar nicht, wie Sauerstoffgas, oder nur durch sehr starken Druck und Erkältung zerstörbar sind, wie kohlensaures Gas, bis zu denjenigen, welche blofs in der höchsten Temperatur bestehen können, wie das Gas des Eisens: so lassen sich die Gase dennoch abtheilen in *permanentere Gase*, welche bei gewöhnlichem Luftdruck und 0° Bestand haben und in *Dämpfe*, welche unter diesen Umständen in den tropfbaren oder festen Zustand zurückkehren.

In den Gasen ist eine gröfsere Menge von Wärme enthalten, als in den tropfbaren Flüssigkeiten; sie herrscht darin vor, hat die Cohäsion der wägbaren Stoffe aufgehoben und ihnen dagegen ein Bestreben ertheilt, sich, wenn kein Hinderniss gegeben ist, ins Unendliche auszudehnen. Dieses Ausdehnungsbestreben der Gase ist ihre *Elasticität*, *Spannung* oder *Tension*. Dieselbe steht nach dem MARIOTTE'schen Gesetze bei demselben Gase und bei gleicher Temperatur in geradem Verhältnisse zu der Dichtigkeit des Gases. — Nur wenn die Gase durch Erkältung und Druck dem Puncte nahe gebracht sind, bei welchem sie zu einem tropfbaren Körper verdichtet werden, nimmt die Dichtigkeit in einem etwas stärkeren Verhältniss zu

als die Spannung. — So verhalten sich nicht blofs die Dämpfe, sondern auch diejenigen permanenteren Gase, die sich durch starken Druck tropfbar machen lassen, wie Hydrothion-, Ammoniak-, Cyan- (und nach OERSTEDT auch schwefligsaures) Gas. Setzt man gleiche Maafse Luft und Ammoniakgas demselben Druck aus, so verdichtet sich letzteres in höherem Maafse, wie wenn es sich unter einem stärkeren Druck befände und diese Abweichung nimmt mit verstärktem Druck bedeutend zu:

Luft	1,819 Met.	2,582 Met.	3,863 Met.
Ammoniakgas	1,850 -	2,663 -	4,132 -

Eine Verdichtung der Luft, welche einem Drucke von 3,863 Meter der Quecksilbersäule entspricht, bewirkt hiernach eine Verdichtung des Ammoniakgases, wie wenn es sich unter einem Drucke von 4,132 Meter befände. DESPRETZ (*Ann. Chim. Phys.* 34, 335 u. 443; auch *Pogg.* 9, 605; auch *Schw.* 51, 108). — Selbst das kohlensaure Gas, welches nicht so leicht verdichtbar ist, wie die genannten Gase, hat schon bei gewöhnlichem Druck eine etwas zu grofse Dichtigkeit; erst wenn der Druck weniger als ½ Atmosphäre beträgt, folgt es genau dem MARIOTTE-schen Gesetze. WREDE (*Ann. Pharm.* 38, 140).

Im Gaszustande besitzen die wägbaren Stoffe die gröfste Ausdehnung und Feinheit, und durchdringen Oeffnungen, welche tropfbare und feste Stoffe nicht durchlassen. Alle Gase sind durchsichtig; die meisten farblos. — Das Gas des Chlors, Chloroxyds, Selens und Schwefels ist gelb, das des Broms und der Untersalpetersäure gelbroth, das des Iods violett, das des Indigs purpurroth.

A. Bedingungen der Gasbildung.

a. *Es muss ein gewisser Raum gegeben sein.*

Eine jede wägbare Materie nimmt in ihrer Gasgestalt einen gröfsern Raum ein, als in fester oder tropfbar-flüssiger. Ist daher eine feste oder tropfbar-flüssige Materie dicht von Wandungen umschlossen, die nicht nachgeben, so erfolgt, wofern sie nicht zersprengt werden, bei keiner Temperatur Gasbildung. Befindet sie sich dagegen in einem leeren Raume, so verwandelt sich von ihr eine dem Volum des leeren Raumes, der Temperatur und ihrer Natur entsprechende Menge in Gas.

Hat sich in einem leeren Raume Gas in einer gewissen Menge erzeugt, so hindert das Bestreben des erzeugten Gases, sich auszudehnen, die weitere Vergasung des übrigen Stoffes; denn mit dieser würde Einengung des schon gebildeten Gases erfolgen; es tritt also ein Gleichgewicht ein zwischen der Elasticität des erzeugten Gases und der Neigung des übrigen Stoffes, sich mit Wärme zu Gas zu vereinigen, und hiermit hört die weitere Gasbildung auf. Der leere Raum ist jetzt bei der gegebenen Temperatur gleichsam mit Gas *gesättigt*, oder es ist ein *gesättigtes Gas* entstanden. Erhöht man jedoch die *Temperatur*, so erhält wieder die Affinität der Wärme zum übrigen Stoffe die Oberhand über die Elasticität des erzeugten Gases, es erfolgt neue Gasbildung; hiermit häuft sich eine gröfsere Menge von Gas in demselben Raume an; hiermit ist Vergröfserung der Elasticität desselben gegeben, und diese steigt

allmälig so weit, dass wieder Gleichgewicht eintritt und die weitere Gasbildung aufhört. Je höher demnach die Temperatur, eine desto grössere Menge eines Stoffes verwandelt sich in einem leeren Raume in Gas, und eine desto gröfsere Dichtigkeit und Elasticität besitzt dasselbe.

Ein Raum enthält ein *ungesättigtes Gas*, wenn sich eine neue Menge desselben vergasbaren Stoffes, in ihn gebracht, auch noch in Gas verwandelt. So ist das kohlensaure Gas bei gewöhnlicher Temperatur und gewöhnlichem Drucke ein ungesättigtes Gas; denn tropfbare Kohlensäure vergast sich in dem damit gefüllten Raume noch in grofser Menge, und erst wenn die Vergasung beendigt und noch tropfbare Kohlensäure übrig ist, hat man das kohlensaure Gas als ein gesättigtes zu betrachten. Dasselbe gilt von allen übrigen permanenten Gasen bei gewöhnlichem Druck und Temperatur.

Schliefst man Weingeist, Aether, Steinöl in eiserne oder starke gläserne Röhren ein, so verwandeln sie sich beim Erhitzen blofs in dem Falle völlig in Gas, wenn der leere, nicht mit dem Liquidum gefüllte Raum etwas mehr beträgt, als das Volum des Liquidums. Bei Steinöl darf der freie Raum etwas weniger betragen als bei Weingeist und bei Aether noch weniger. Der Weingeist wird beim Erhitzen immer beweglicher, dehnt sich zu seinem doppelten Volum aus, und verwandelt sich dann plötzlich in ein Gas, und zwar in dem Falle, wo der Weingeist die Hälfte der Röhre füllt, bei 207° C. Nimmt der Weingeist über die Hälfte derselben ein, so wird sie beim Erhitzen zersprengt. Eine Glasröhre, zu $\frac{1}{3}$ mit Wasser gefüllt, wird beim Erhitzen undurchsichtig und zerbricht einige Augenblicke darauf. Vermindert man diese chemische Wirkung des Wassers auf das Glas durch Hinzufügen von wenig kohlensaurem Natron, so trübt sich das Glas viel weniger, und wenn dann das Wasser $\frac{1}{4}$ des ganzen Raumes einnimmt, so verwandelt es sich ungefähr in der Hitze des schmelzenden Zinks in Dampf. CAGNIARD DE LA TOUR. — Nimmt tropfbare Kohlensäure in einer zugeschmolzenen Glasröhre bei 0° $\frac{13}{30}$ des Raumes ein, so nimmt ihr Volum beim Erhitzen weder zu noch ab, weil sich Volumzunahme durch Erwärmung und Abnahme durch Verdampfung das Gleichgewicht halten. Füllt sie bei 0° $\frac{1}{3}$ des Raums aus, so nimmt ihr Volum beim Erwärmen ab, beim Erkalten zu, weil der Verlust durch Verdampfung überwiegend ist. Füllt sie $\frac{2}{3}$ des Raumes aus, so nimmt ihr Volum beim Erwärmen zu, beim Erkalten ab, wie bei einem Thermometer, aber bei + 30° ist Alles in Gas verwandelt. Das Gas, welches bei 0° über der tropfbaren Kohlensäure steht, würde, verdichtet, $\frac{1}{12}$ seines Volums an tropfbarer Säure von 0° liefern, und das, welches bei 30° erzeugt ist, $\frac{1}{3}$, ($\frac{2}{3}$? GM.) Volum tropfbare Säure bei 0°. THILORIER.

Mit der Erhitzung einer vergasbaren Materie nimmt die Spannung des Gases in einem viel gröfseren Verhältnisse zu, als seine Dichtigkeit, weil die Wärme nicht blofs die Elasticität durch Vermehrung des Gases erhöht, sondern auch durch ihre ausdehnende Kraft dem gebildeten Gase eine gröfsere Elasticität ertheilt. Für das Wasser hat DESPRETZ folgendes Beispiel berechnet:

Temperatur.	Elasticität.	Wirkl. Dichte.	Dichte, die der Elast. entsprechen würde.	Differenz.
0° C.	0,005 Met.	1,00	1,0	0
25	0,023	4,20	4,6	0,2
50	0,089	14,90	17,8	2,9
75	0,285	44,49	57,0	12,5
100	0,760	110,54	152,0	41,46
120	1,449	199,86	289,8	89,94
140	2,356	308,98	471,2	162,22
163	3,571	443,32	714,2	270,88

Je höher die Temperatur, desto gröfser die Differenz; hierauf gründet sich der Vortheil der Dampfmaschinen mit hohem Druck. DESPRETZ.

Die Menge des erzeugten Gases ist endlich bei gleicher Gröfse des luftleeren Raumes und bei gleicher Temperatnr verschieden je nach der *Natur der Stoffe,* und zwar: 1) je nach der Affinität zwischen wägbarem Stoff und Wärme; denn je kleiner diese, eine um so kleinere Menge gebildeten Gases ist vermöge seiner geringen Spannung hinreichend, die weitere Vergasung zu unterdrücken, und je gröfser die Affinität, ein desto dichteres, elastischeres Gas bildet sich, bevor die weitere Vergasung aufhört; — 2) je nach dem Atomgewicht des Stoffes, da sein Atomgewicht zu dem specifischen Gewicht des Gases in einer sehr nahen Beziehung steht (S. 53 u. 65).

Die vergasbarsten Stoffe der Erde, soweit sie nicht durch ihre Verbindung mit andern davon abgehalten würden, haben sich vorzugsweise in Gas verwandelt, und dieses Gasgemeng umgibt, als *atmosphärische* oder *gemeine Luft,* die Erde. Das Gewicht, mit welchem diese Luft auf die Oberfläche der Erde drückt, ist zwar nach meteorischen Veränderungen und nach der Höhe eines Ortes verschieden, kommt jedoch an der Meeresfläche im Durchschnitt dem Drucke gleich, welchen eine 28 par. Zoll 0,9 Linien oder 29,84 engl. Zoll oder 0,76 Meter hohe Quecksilbersäule ausüben würde, und es wird der dieser Höhe der Quecksilbersäule entsprechende Luftdruck als der normale Barometerstand angenommen, und *Luftdruck, Druck der Luftsäule, Atmosphäre* genannt. Füllt man eine ungefähr 1 Meter lange, am einen Ende verschlossene Glasröhre sorgfältig mit Quecksilber, und stülpt sie in Quecksilber um, so bewirkt demgemäfs der Druck der Luft, dass das Quecksilber ungefähr 0,76 Meter über dem Niveau des äufsern Quecksilbers in der Höhe stehen bleibt und der über dieser Quecksilbersäule befindliche Raum ist die *Torricelli'sche Leere.* Der Druck der Luft auf die Fläche eines Quadratzolls beträgt ungefähr 15 Pfund; oder der auf ein Quadratcentimeter 1033 Gramm.

Ein vergasbarer Körper auf der Oberfläche der Erde befindet sich gleichsam in einem Gefäfse mit beweglichen Wandungen, die ihn mit einem Drucke, welcher dem einer Quecksilbersäule von ungefähr 0,76 Meter gleich kommt, dicht umschliefsen. Ist der Körper in eine nachgiebige Blase eingehüllt, oder durch Quecksilber oder auf eine andere Weise vor der unmittelbaren Berührung der Luft geschützt, so verwandelt er sich in dem Falle nicht in Gas, wenn die Elasticität seines Gases bei der gegebenen Temperatur geringer ist, als der Luftdruck, d. h. wenn sie weniger als 0,76 M. der Quecksilbersäule beträgt. Da jedoch diese Elasticität mit der Temperatur zunimmt, so gibt es für jeden Körper eine gewisse Temperatur, bei welcher die Elasticität seines Gases dem Luftdruck das Gleichgewicht hält, und es also nicht durch denselben comprimirt werden kann. Diese Temperatur ist der *Siedpunct, Kochpunct* eines Körpers. Bei dieser verwandelt er sich des Luftdrucks ungeachtet in Gas, so bald noch die weitere, zur Gasbildung erforderliche, Wärme zugeführt wird.

Bringt man einen Körper, dessen Gas bei der gegebenen Temperatur eine dem Luftdruck nicht gewachsene Elasticität besitzt, in überschüssiger Menge in eine Torricellische Leere, also in einen Raum, in welchem der Luftdruck durch eine entsprechend hohe Quecksilbersäule aufgehoben ist, so füllt der Körper den leeren Raum mit Gas von einer der Temperatur entsprechenden Elasticität; hierdurch wird die Quecksilbersäule der Barometerröhre um eine der Elasticität entsprechende Höhe herabgedrückt; denn die Elasticität des Gases vertritt jetzt einen Theil des Drucks der Quecksilbersäule. Auf diese Weise lässt sich die Elasticität eines minder elastischen Gases bei einer gegebenen Temperatur in Linien oder Millimetern der Quecksilbersäule bestimmen.

Erhitzt man nun den in der Torricellischen Leere befindlichen, noch nicht in Gas verwandelten Theil des Körpers, so nimmt die Dichtigkeit und Elasticität des entstehenden Gases zu; dasselbe drückt die Quecksilbersäule um so weiter herunter, je höher die Temperatur, und also je elastischer es wird; bis endlich das Quecksilber in der Barometer-

röhre so tief steht, wie aufserhalb. Diese Temperatur ist wieder der Siedpunct, denn jetzt vermag das Gas, für sich allein, dem Druck der Luft das Gleichgewicht zu halten.

Mit Verminderung oder Vergröfserung des Luftdrucks ändert sich auch die Temperatur, bei welcher eine Materie Gasgestalt annimmt, oder der Siedpunct; doch wird in den meisten Fällen beim Siedpunct ein Druck von 0,76 M. Quecksilbersäule vorausgesetzt.

Bei den hier folgenden Angaben der Elasticität verschiedener Gase ist zu beachten, dass sich das Gas noch mit unvergastem Stoffe in Berührung findet, also immer ein gesattigtes Gas entsteht. Die permanentern Gase werden mit noch unvergaster Materie in einer zugeschmolzenen Glasröhre verschiedenen Temperaturen ausgesetzt, und eine darin befindliche enge, calibrirte, mit Luft gefüllte und mit einem Quecksilbertropfen geschlossene Röhre (Manometer oder Druckmesser) zeigt durch die verschiedene Zusammenpressung der Luft den Druck an. Minder vergasbare Materien bringt man in die Torricellische Leere, in welcher sie im Verhältniss der Spannung ihres Dampfes die Quecksilbersäule herabdrücken.

Die *Elasticität der permanentern Gase* ist in ganzen Luftsäulen ausgedrückt. Hier bedeutet DF: Davy und Faraday (*Phil. Transact.* 1823, 160 u. 189); N: Niemann (*Br. Arch.* 36, 175); B: Bunsen (*Pogg.* 46, 95); T: Thilorier (*Ann. Chim. Phys.* 60, 434); M: Mitchell (*Sill. amer. J.* 1840, 177, auch *Ann. Pharm.* 37, 354).

		Grade unter 0.								Grade über 0.										
		33,7	20	16	15	11	10	5	4	0	5	6,4	7,2	10	10,6	12,5	15	20	25	30
Stickoxydul	DF	.	.	.	.	.	.	.	.	44	.	.	51	*)	.	.	.	.	.	.
Kohlensäure	DF	.	.	.	.	20	.	.	.	36	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
	T	.	26	.	.	.	.	.	.	36	.	.	.	.	.	.	.	.	.	73
	M	.	.	.	.	.	.	.	.	36	.	45	.	.	60	.	.	.	.	78
	N	.	.	.	.	.	.	.	.	40	.	.	.	.	.	60	.	.	.	.
Chlor Oxyd	DF	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	40	.	.	.	.	.	.	.
	N	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	60	.	.	.	.
Hydrochlor	DF	.	.	20	.	.	.	.	25	.	.	.	.	.	40	.	.	.	.	.
	N	.	.	.	.	.	.	.	.	33	.	.	.	.	.	40	.	.	.	.
Hydrothion	DF	.	.	14	.	.	.	.	.	.	.	.	.	17	.	.	.	.	.	.
	N	.	.	.	.	.	.	.	.	54	.	.	.	.	.	58	.	.	.	.
Ammoniak	DF	.	.	.	.	.	.	.	.	5	.	.	.	6,5	.	.	.	.	.	.
	N	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	7	.	.	.	.
	B	1	.	.	.	.	.	4	.	4,8	5,6	.	.	6,5	.	.	7,6	8,8	.	.
Cyan	DF	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	3,6	.	.	.	.	.	.	.
	N	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	4	.	.	.	.
	B	.	1,05	.	1,45	.	1,85	2,3	.	2,7	3,2	.	.	3,8	-	.	4,4	5	.	.
Chlor	DF	.		.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	4	.	.	.
	N	.		.	.	.	.	.	.	6,5	.	.	.	.	.	8,5	.	.	.	.
Schweflige Säure	DF	.		.	.	.	1	.	.	.	.	.	2	.	.	.	.	.	.	.
	N	.		.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	3	.	.	.	.
	B	.		.	.	.	1,03	1,5	.	1,94	.	.	.	3,15	.	.	3,85	4,6	5,5	.

Nach Oerstedt und Swendson beträgt die Spannung der schwefligen Säure bei + 21,25° 3,269 Atmosphären.

Nach Wach (*Schw.* 50, 33) ist die Spannung der schwefligen Säure bei + 6,75° = 3,2 und bei + 19,5° = 4,36 Atmosphären. — Der Siedepunct der schwefligen Säure (bei dem Luftdruck von 0,76 Meter) liegt bei — 10°, der des Cyans bei — 20°, der des Ammoniaks bei — 33,7°, und der der Kohlensäure ungefähr bei — 50°. Durch eine Erkältung bis zu — 90° lässt sich Phosphorwasserstoff-, Hydriod-, Hydrobrom- und Hydrochlor-Gas nach Bunsen nicht verdichten.

*) Nach einer früheren Angabe 5o.

Die Elasticität der Dämpfe ist theils in Atmosphären, theils in Metern, theils in Zollen und Linien ausgedrückt. Die Spannung des Wasserdampfes bei niederen Temperaturen ist das von Kämtz (*Schw.* 42, 385) aus den Versuchen von Rouppe, Schmidt und Ure berechnete Mittel; die bei höheren Temperaturen ist von Arago u. Dulong (*Ann. Chim Phys.* 43, 74, auch *Pogg.* 18, 437, auch *Schw.* 59, 167) angegeben; die des Quecksilberdampfes von Avogadro (*Ann. Chim Phys.* 49, 369), die des Schwefelkohlenstoffdampfes von Marx (*Schw.* 62, 460) und die des Weingeist-, Aether-, Steinöl-, und Terpenthinöl-Dampfes von Ure (*Schw.* 28, 338). Einige der folgenden Reihen sind nur Auszüge. Ausnahmsweise kommen hier auch Reaumürsche und Fahrenheitsche Grade vor.

Wasserdampf				Quecksilber-Dampf		Schwefel-Kohlenstoffdampf	
Kämtz	par. Lin.	Arago u. Dulong	Atm.	Avogadro	Meter	Marx	par. Lin.
0° R.	2,10	100 °C.	1	100° C.	0,00003	− 8,75° C.	32,00
+ 5	3,09	112,2	1,5	110	0,00007	− 5	40,36
10	4,62	121,4	2	120	0,00016	0	58,50
15	6,98	128,8	2,5	130	0,00035	+ 5	71,00
20	10,08	135,1	3	140	0,00073	10	87,50
25	14,32	140,6	3,5	150	0,00143	15	106,75
30	20,35	145,4	4	160	0,00261	20	129,37
35	28,59	149,06	4,5	170	0,00458	25	156,21
40	39,23	153,08	5	180	0,00771	30	187,62
45	54,07	156,8	5,5	190	0,01245	35	224,32
50	72,80	160,2	6	200	0,01930	40	264,37
55	96,59	163,48	6,5	210	0,02880	45	312,12
60	126,34	166,5	7	220	0,04154	50	367,62
65	163,88	169,37	7,5	230	0,05801	55	431,50
70	211,20	172,1	8	240	0,07865	59,37	494,00
75	268,33	177,1	9	250	0,10378		
80	336,00	181,6	10	260	0,13362		
85	425,33	186,03	11	270	0,16830		
90	525,29	190	12	280	0,20790		
95	644,56	193,7	13	290	0,25251		
100	789,05	197,19	14	300	0,30233		
105	948,79	200,48	15	310	0,35775		
110	1155,9	203,6	16	320	0,41938		
115	1358,8	206,57	17	330	0,48838		
120	1612,1	209,4	18	340	0,56637		
		212,1	19	350	0,65577		
		214,7	20	360	0,76000		
		217,2	21				
		219,6	22				
		221,9	23				
		224,2	24				
		226,3	25				
		236,2	30				
		244,85	35				
		252,55	40				
		259,52	45				
		265,89	50				

Weingeist		Aether		Steinöl		Terpenthinöl	
Ure	engl. Zoll	Ure	engl. Zoll	Ure	engl. Zoll	Ure	engl. Zoll
32° F.	0,40	+ 34° F.	6,2	+ 316° F.	30,0	+ 304° F.	30
40	0,56	44	8,14	320	31,7	310	33,5
50	0,86	54	10,3	325	34,0	315	35,2
60	1,23	64	13,0	330	36,4	320	37,1
70	1,76	74	16,1	335	38,9	322	37,8
80	2,45	84	20,0	340	41,6	326	40,2
90	3,40	94	24,7	345	44,1	330	42,1
100	4,50	104	30,0	350	46,9	336	45,0
110	6,00	110	32,5	355	50,2	340	47,3
120	8,10	120	39,5	360	53,3	343	49,4
130	10,60	130	47,1	365	56,9	347	51,7
140	13,9	140	56,9	370	60,7	350	53,8
150	18,0	150	67,6	372	61,9	354	56,6
160	22,6	160	80,3	375	64,0	357	58,7
170	28,3	170	92,8			360	60,8
173	30,0	180	108,3			362	62,4
180	39,7	190	124,8				
190	43,2	200	142,8				
200	53,0	210	166,0				
206	60,1						
210	65,0						
220	78,5						
230	94,1						
240	111,2						
250	132,3						
260	155,2						

Die Spannung des Schwefelkohlenstoffdampfes beträgt bei + 12° C. 0,2 Meter, Berzelius u. Marcet; bei 22,5° 0,3184 Meter, Cluzel; bei 46,6° C. 0,76 Meter, Gay-Lussac; bei 57,6° 1½, bei 160° 7,7 und bei 171° 8,95 Atmosphären, Davy u. Faraday. — Ueber die Spannung des Wasser-, Weingeist- und Aether-Dampfes vergl. Dalton (*Ann. Phil.* 15, 130) und August (*Pogg.* 13, 122).

Berechnung der Spannkraft des Wasserdampfes bei verschiedenen Temperaturen von F. v. Wrede (*Pogg.* 53, 225).

Die Progression der Spannung wird wenigstens bei Wasser und Blausäure durch den Gefrierpunct nicht afficirt; bei 0° haben Eis und Wasser einerlei Spannung; die gröfsere Cohäsion des Eises schwächt sie also nicht. Gay-Lussac (*Ann. Chim. Phys.* 70, 419).

Volta's (*Schw.* 52, 98) und Dalton's Gesetz, nach welchem die Dämpfe verschiedener Stoffe bei einer gleichen Zahl von Thermometergraden über oder unter ihrem Siedpuncte dieselbe Elasticität besitzen, wird zwar von Schmidt, Mayer, Despretz, Ure u. A. zufolge ihrer Versuche als unrichtig angesehen; doch ist es auffallend, dass es bei vielen Materien ziemlich zutrifft. Vom Siedpunct der schwefligen Säure bis zu der Temperatur, bei welcher ihre Elasticität dem doppelten Luftdrucke gleich kommt, sind es z. B. nach obiger Tabelle 17° C.; diese Differenz beträgt beim Wasser ungefähr 20°; beim Weingeist 18° und beim Aether 20° C.; dagegen allerdings beim Steinöl und Terpenthinöl, welche Flüssigkeiten als minder einfach zu betrachten sein möchten, gegen 30°. Auch Davy (*Ann. Chim. Phys.* 20, 175) äufsert, auf Versuche mit Schwefelkohlenstoff, Chlorphosphor und Weingeist gestützt, eine dem Dalton'schen Gesetze günstige Ansicht. — Auch Dove's (*Pogg.* 23, 291) Vergleichung der Spannungen permanenter Gase nach Faraday mit der des Wasserdampfes nach Arago u. Dulong spricht für das Gesetz:

Atmosph.	Stickoxydul.	Wasser.
50	+ 7,2°	+ 265,9
44	0	+ 258,2
Differenz 6	7,2°	7,7°

Atmosph.	Kohlensäure.	Wasser.
36	0°	+ 246,4°
20	— 11,1	+ 234,7
16	11,1°	11,7°

Atmosph.	Hydrochlor.	Wasser.
25	— 3,9°	+ 226,3°
20	— 16,1	+ 214,7
Differenz 5	12,2°	11,6°

Atmosph.	Ammoniak.	Wasser.
6,5	+ 10°	+ 163,48°
5	0	+ 153,08°
1,5	10°	10,4°

Auch die schweflige Säure entspricht ziemlich dem Gesetze, nicht aber das Hydrothion, über dessen Spannung jedoch die Angaben von fDavy und Faraday und die von Niemann auffallend abweichen. — Zuolge dieses Gesetzes müsste der Siedpunct des Stickoxyduls bei — 158°, der der Kohlensäure bei — 146°, der des Hydrochlors bei — 130° und der des Ammoniaks bei — 53° liegen, Dove; aber nach Bunsen liegt der des Ammoniaks schon bei — 33,7°.

Befindet sich eine Materie B in einem Raume, welcher bereits mit dem Gase einer Materie A gefüllt ist, ohne dass ein Theil der Materie A im unvergasten Zustande vorhanden ist, es sei dieses atmosphärische Luft oder ein anderes Gas, und zwar in unmittelbarer Berührung, und die Stoffe A und B sind unter den gegebenen Umständen nicht mit einander chemisch verbindbar, so erzeugt B, die Elasticität des aus ihm erzeugten Gases sei gröfser oder kleiner, als die des Gases A, genau dieselbe Menge von Gas, wie wenn sich diese Materie im luftleeren Raume bei derselben Temperatur befände, nur mit dem Unterschiede, dass in ersterem Falle die Verwandlung von B in Gas wohl fast so schnell erfolgt, wie im luftleeren Raume; im letztern Falle höchst langsam, und nur auf der Oberfläche, da, wo das Gas A die Materie B berührt, und zwar um so schneller, je verdünnter das Gas A, um so langsamer, je dichter. Volta (*Schw.* 52, 98), Dalton.

Eis verdampft an der atmosphärischen Luft weit unter 0°; Chlorkalium, Chlornatrium und Antimon verdampfen in der Rothglühhitze nicht im bedeckten Tiegel, aber beim Oeffnen desselben, sofern hierdurch Luftwechsel entsteht. Zink verdampft in Kohlenoxydgas (indem man Zinkoxyd mit Kohle glüht) bei niedrigerer Temperatur, als für sich; Iod, dessen Siedpunct bei 175° ist, lässt sich mit den Wasserdämpfen bei 100° verdampfen. Gay-Lussac. So verdampft auch das mit Weingeist gemischte Wasser beim Erhitzen in den Weingeistdämpfen. Beim Verdampfen verschiedener Salzauflösungen in Wasser entweicht auch ein Theil der Salze, wenn dieses nicht aus einem mechanischen Fortreifsen zu erklären ist; wenigstens fand Faraday (*Pogg.* 19, 545), dass bei gewöhnlicher Temperatur das Wasser aus den Salzauflösungen frei von Salz verdunstet. Auch die Fälle von reciproker Affinität durch Adhäsion der Gase gegen einander (S. 121 und 122) gehören hierher. — Je diffusibler das Gas, desto rascher verdunsten darin die Stoffe, daher am schnellsten im Wasserstoffgas.

Man sollte glauben, dass, wenn die Elasticität des Gases A gröfser ist, als die Elasticität des aus B zu erzeugenden Gases bei der gegebenen Temperatur, dann kein Theil von B in den Gaszustand übergehen könne, weil das vorhandene Gas vermöge seiner Elasticität die Materie

B hinreichend comprimirt. Auch erfolgt wirklich keine Gasbildung, wenn die Materie B vom Gase A mittelst einer beweglichen Schicht, z. B. mittelst einer Blase getrennt ist. Immer muss das Gas A die Materie B unmittelbar berühren, und die Gasbildung erfolgt bloſs an solchen Berührungspuncten. Diese Erscheinung wird von Berthollet (*Statique chim.* 1, 280) erklärt aus einer *chemischen Auflösung* des Gases B im Gase A, wogegen vorzüglich zu bemerken ist, dass weder Dichtigkeit noch chemische Natur, sondern nur das Volum des Gases A Einfluss auf die Menge des sich bildenden Gases B hat; — von Dalton durch die zwei Hypothesen, entweder dass die eine Gasart für die andere als ein relativ leerer Raum angesehen werden müsse, oder dass die ungleiche Gröſse der Kügelchen eine innere Bewegung und gleichförmige Vertheilung hervorbringe. Vielleicht erklärt sich diese Erscheinung am besten aus der Annahme, dass die *Adhäsion* des bestehenden Gases A zu dem zu bildenden in jedem Falle gänzlich über den Druck siegt, den es zu gleicher Zeit auf die Materie B ausübt, seine Dichtigkeit sei, welche sie wolle, indem mit vermehrter Dichtigkeit auch die Adhäsion zunimmt, und dass daher der Körper B mit der ihm eigenthümlichen Elasticität sich in eben der Menge in einem andern Gase verbreitet, wie im luftleeren Raume. Vergl. S. 22 u. 23.

Erzeugt sich ein Gas B in einem bereits mit dem Gase A gefüllten, nicht nachgebenden Raume, so drücken beide Gase zugleich mit der jedem von ihnen zukommenden Elasticität auf die Wandungen des Gefäſses. — Ist z. B. die Elasticität des Gases A $= x$ und die des Gases B $= y$, so ist die Elasticität des Gasgemenges $= x + y$.

Geben dagegen die Wandungen des Raumes, in welchem sich das Gasgemenge erzeugt, in dem Verhältnisse nach, dass dasselbe immer unter einem Drucke $= x$ bleibt, so dehnt sich das Gasgemenge (weil nach Mariotte die Elasticität eines Gases in umgekehrtem Verhältnisse mit seinem Volum steht) zuerst in dem Verhältnisse aus von $x : x + y$. Mit dieser Ausdehnung der Gase A und B ist die Elasticität des Gasgemenges in dem Verhältnisse gemindert, dass sie nur noch x beträgt; die Elasticität des Gases A ist jetzt nur noch $\left(x + y : x = x : \frac{x^2}{x+y}\right) = \frac{x^2}{x + y}$ und die des Gases B nur noch $\left(x + y : x = y : \frac{x \cdot y}{x+y}\right) = \frac{x \cdot y.}{x + y}$ Hiermit hört die weitere Ausdehnung auf, wofern von der Materie B kein unvergaster Antheil mehr vorhanden ist. Ist dieses aber der Fall, so verwandelt sich hiervon, da der Raum gröſser geworden ist, wieder eine neue Menge in Gas, damit das Gas B wieder die Elasticität $= y$ erhalte; da hiermit die Elasticität des Gasgemenges und also auch seine Ausdehnung zunimmt, so geht die Gasbildung und die Ausdehnung des Gasgemenges so lange fort, bis, wie dieses Dalton gezeigt hat, das Volum des Gasgemenges sich zum ursprünglichen Volum des Gases A verhält $= x : x - y$. Denn da in diesem Gasgemenge, nach seiner völligen Ausdehnung unter dem Druck von x, das Gas

B eine Elasticität = y besitzt, so braucht die des Gases A bloſs noch x — y zu betragen, damit das Gasgemenge dem äuſsern Druck x das Gleichgewicht halte.

Beispiele, wobei die oben gegebene Tabelle über die Elasticität der Gase zu Hülfe genommen ist: Bringt man bei 25° C. und bei 336 par. Linien Barometerstand in ein Gefäſs, welches 1 Maaſs trockne atmosphärische Luft, mit Quecksilber gesperrt, enthält, Wasser in einer mehr als hinreichenden Menge, so wird, wenn das Quecksilber in und auſser dem Gefäſse gleich hoch steht und der Luftdruck derselbe bleibt, sich das 1 Maaſs Luft durch die Aufnahme von Wasserdampf (weil die Spannung des Wasserdampfes bei 25° C. oder 20° R. 10,08 Linien beträgt) ausdehnen im Verhältnisse von 336 — 10,08 : 336 = 325,92 : 336. — Lässt man Weingeist in trockner Luft bei 0° C. und 30 engl. Zoll Barometerstand verdampfen, so erfolgt die Zunahme des Volums im Verhältnisse = 30 — 0,4 : 30 = 29,6 : 30; und bei Aether bei 0° C. = 30 — 6,2 : 30 = 23,8 : 30.

b. Die Affinität der Wärme zum wägbaren Stoffe muss über andere in demselben waltende Kräfte siegen.

a. Ueber die Cohäsion des wägbaren Stoffes.

Da ein in den luftleeren Raum gebrachter Körper denselben mit einer der Temperatur entsprechenden Menge von Gas füllt; da diese Menge zwar mit der Temperatur abnimmt, aber erst bei dem absoluten Nullpunct = 0 sollte werden können; da alle Materien sich wenigstens bei höherer Temperatur sichtlich in Gas verwandeln, also auch bei niederer Temperatur im luftleeren Raume eine wenngleich kleine Menge erzeugen sollten; da endlich die Gasbildung im lufterfüllten Raume in eben dem Maaſse erfolgt, wie im luftleeren, nur langsamer, — so sollte man schlieſsen, dass von jedem auf der Oberfläche der Erde befindlichen Körper sich ein, wenn gleich sehr geringer, Theil in Gas verwandeln muss. Dass wir dennoch selbst nach vielen Jahren an metallischen Gewichtstücken u. s. w. keine Gewichtsverminderung wahrnehmen, kann entweder daher rühren, weil bei einer gewissen niedrigen, vom Siedpuncte sehr entfernten, Temperatur die Cohäsion und Schwerkraft des wägbaren Stoffes das Uebergewicht erhält über dessen Affinität zur Wärme, wie dieses auch FARADAY's Ansicht ist (*Ann Phil* 28, 436; auch *Pogg.* 9, 1); oder daher, dass, nachdem sich einmal der atmosphärischen Luft eine der Temperatur entsprechende Menge von Gas sämmtlicher die Oberfläche der Erde bildendender Stoffe mitgetheilt hat, diese Gase jetzt einen Druck auf die übrige Materie ausüben, der ihre weitere Vergasung unmöglich macht, indem der Temperaturwechsel auf unserer Erde im Verhältniss der groſsen Entfernung der fixen Stoffe von ihrem Siedpunct vielleicht zu unbedeutend ist, als dass merkliche Niederschlagungen dieser Gase durch Erkältung der Atmosphäre und neue Gasbildungen an wärmern Stellen

erfolgen könnten, wenn nicht etwa manche meteorische Erscheinungen auch dahin deuten.

Eis verdampft im luftleeren Raume noch unter — 40°, Schwefeläther noch bei — 51°, wobei er gefroren ist, CONFIGLIACHI; Schwefelkohlenstoff noch bei — 62°, MARCET; die Torricellische Leere ist im Grunde ein mit Quecksilberdampf erfüllter Raum. In der Luft verdampft das Eis noch weit unter 0° und Quecksilber noch bei + 15,5°, aber nicht mehr bei — 6,7°, FARADAY; Vitriolöl verdampft nicht bei gewöhnlicher Temperatur, BELLANI. (*Pogg.* 9, 7.) — Verschliefst man in eine lufthaltende Flasche, von einander gesondert, die wässrige Lösung eines Stoffs und einen andern Stoff, in fester Gestalt, und stellt die Flasche 4 Jahre lang bei gewöhnlicher Temperatur hin, so findet es sich, dass krystallisirte Kleesäure und krystallisirtes kleesaures Ammoniak in kleiner Menge hinübergedunstet sind zu wässrigem Chlorcalcium, ferner Einfach-Chlorquecksilber zu wässrigem Kali, und, einer Spur nach, salpetersaures Ammoniak zu verdünnter Schwefelsäure. Dagegen sind nicht übergegangen: Salmiak oder Kochsalz zu verdünnter Schwefelsäure; arsenige Säure oder Kalomel zu wässrigem Kali; in Wasser gelöstes Jodkalium zu Chlorblei; in Wasser gelöstes Kochsalz zu krystallisirtem salpetersauren Silberoxyd; in Wasser gelöstes schwefelsaures Natron zu krystallisirtem gewässerten Chlorbaryum; in Wasser gelöstes Chorcalcium zu kohlensaurem Natron und in Wasser gelöstes schwefelsaures Kupferoxyd oder Eisenoxyd zu gewässertem weissen Cyaneisenkalium. In den meisten dieser Fälle ist zu dem festen Körper Wasser herübergedunstet und hat ihn gelöst, aber ohne Beimischung des im Wasser zuvor gelöst gewesenen Salzes. FARADAY (*J. of Roy. Inst.* 1, 70; auch *Pogg.* 19, 545).

β. Ueber die Affinität des vergasbaren Stoffes zu einem andern minder flüchtigen Stoff, mit dem er etwa vereinigt ist.

Stoffe, welche für sich ein grofses Bestreben haben, Gasform anzunehmen, welche man daher, wenn sie von andern wägbaren Stoffen getrennt sind, zum Theil blofs in Gasgestalt kennt, lassen sich, wenn sie mit andern wägbaren Stoffen vereinigt sind, oft nicht mehr oder erst bei gewissen höhern Temperaturen in Gas verwandeln, weil die Affinität des andern Stoffes der der Wärme Widerstand leistet.

Sauerstoff in Quecksilberoxyd, Braunstein und einigen andern Metalloxyden, verwandelt sich erst in der Glühhitze in Gas; eben so die an Kalk und viele andere Metalloxyde gebundene Kohlensäure. Die meisten Metalloxyde entwickeln in der heftigsten Hitze kein Sauerstoffgas, sondern verwandeln sich zum Theil eher als Ganze in Gas, welches sich in der Kälte wieder zu Metalloxyd verdichtet.

Wasser, welches für sich bei 100° siedet, zeigt einen viel höhern Siedpunct, sobald es mit Salzen, Schwefelsäure, Phosphorsäure und andern minder leicht verflüchtigbaren Stoffen verbunden ist.

Siedpunct wässriger Lösungen nach FARADAY (*Ann. Chim. Phys.* 20, 324) und GRIFFITHS (*Qu. J. of Sc.* 18, 90; auch *Pogg.* 2, 227). — Die Spalte A nennt die Salze; B die Menge der in 100 Theilen der Lösung enthaltenen trocknen Salze (ein x bedeutet, dass die Menge nicht bestimmt worden ist); C zeigt den Siedpunct der Lösung an; D nennt den Beobachter (F = FARADAY, G = GRIFFITHS).

A	B	C	D
Glaubersalz	31,5	100,6° C.	G
Sublimat	x	101,1	G
Cyan-Quecksilber	35	101,1	G
Kryst. Grünspan	16,5	101,1	G
Weinstein	9,5	101,1	G
Salpeters. Baryt	26,5	101,1	G
Schwefels. Kali	17,5	101,7	G
Bleizucker	41,5	101,7	G
Salpeters. Bleiox.	52,5	102,3	G
Eisenvitriöl	64	102,3	G
Kupfervitriol	45	102,3	G
Schwefels.Kupf.ox.Kali	40	102,8	G
Boraxsäure	x	103,3	G
Chlors. Kali	40	103,3	G
Blaus. Eisenkali	55	103,3	G
Klees. Ammoniak	29	103,3	G
Kohlens. Natron	x	104,4	G
Salzs. Baryt	45	104,4	G
Alaun	52	104,4	G
Zinkvitriol	45	104,4	G
Klees. Kali	40	104,4	G
Phosphors. Natron	x	105,6	G

A	B	C	D
Borax	52,5	105,6	G
Dopp. schwefels. Kali	x	105,6	G
Bittersalz	57,5	105,6	G
Kochsalz	30	106,7	G
—	gesätt.	109,0	F
Salpeters. Strontian	53	106,7	G
Einf. weins. Kali	68	112,2	G
— — —	gesätt.	116,7	F
Kleesäure	gesätt.	112,2	G
Schwefels. Nickelox.	65	112,6	G
Salmiak	50	113,3	G
—	gesätt.	114,4	F
Salpeter	74	114,4	G
—	gesätt.	115,6	F
Seignettesalz	90	115,6	G
Salpeters. Natron	60	119,0	G
Essigs. Natron	60	124,4	G
Kohlens. Kali gesätt.		140,0	F
Kali gesätt.	ungefähr	157,8	G
Salpeters.Amm. gesätt.		182,2	G
Natron gesätt.		215,5	G

Siedpunct wässriger Lösungen nach Legrand (*Ann. Chim. Phys.* 59, 423; auch *J. pr. Chem.* 6, 56). — Es ist angegeben, wieviel Theile Salz in 100 Th. Wasser gelöst sind; in der ersten Spalte links findet sich der diesem Verhältnisse entsprechende Siedpunct; das salpetersaure Ammoniak wurde im krystallisirten und das gewöhnliche phosphorsaure Natron im möglichst getrockneten (nicht geglühten), die übrigen Salze in völlig entwässertem Zustande angewendet; a ist Chlorcalcium, b essigsaures Kali, c salpetersaures Ammoniak, d salpetersaurer Kalk, e einfach kohlensaures Kali, f essigsaures Natron, g salpetersaures Natron, h Chlorstrontium, i Salpeter, k Salmiak, l einfach weinsaures Kali, m chlorsaures Kali, n Kochsalz, o Chlorkalium, p gewöhnliches phosphorsaures Natron, q einfach kohlensaures Natron, r Chlorbaryum. Unter dem Queerstriche befindet sich der Siedpunct der gesättigten Lösung. Diese Tabelle hat praktischen Werth, da sich mittelst derselben aus dem Siedpunct einer Lösung ihr Salzgehalt finden lässt.

Siedp.	a	b	c	d	e	f	g	h	i
101°	10,0	10,5	10,0	15,0	13,0	9,9	9,3	16,7	12,2
102	16,5	20,0	20,5	25,3	22,5	17,6	18,7	25,2	26,4
103	21,6	28,6	31,3	34,4	31,0	24,1	28,2	32,1	42,2
104	25,8	36,4	42,4	42,6	38,8	30,5	37,9	37,9	59,6
105	29,4	43,4	53,8	50,4	46,1	36,7	47,7	43,4	78,3
106	32,6	49,8	65,4	57,8	53,1	42,9	57,6	48,8	98,2
107	35,6	55,8	77;3	64,9	59,6	49,3	67,7	54,0	119,0
108	38,5	61,6	89,4	71,8	65,9	55,8	77,9	59,0	140,6
109	41,3	67,4	101,9	78,6	71,9	62,4	88,3	63,9	163,0
110	44,0	73,3	114,9	85,0	77,6	69,2	98,8	68,9	185,9
111	46,8	79,3	128,4	91,9	83,0	76,2	109,5	74,1	209,2
112	49,7	85,3	142,4	98;4	88,2	83,4	120,3	79,6	233,0
113	52,8	91,4	156,9	104,8	93,2	90,9	131,3	85,3	257,6
114	55,6	97,6	172,0	111,2	98,0	98,8	142,4	91,2	283,3
115	58,6	103,9	188,0	117,5	102,8	107,1	153,7	97,5	310,2
116	61,6	110,3	204,4	123,8	107,5	115,8	165,2	104,0	115,9°:
117	64,6	116,8	221,4	130,0	112,3	125,1	176,8	110,9	335,1

Siedp.	a	b	c	d	e	f	g	h	i
118°	67,6	123,4	238,8	136,1	117,1	134,9	188,6	117,8°:	
119	70,6	130,1	256,8	142,1	122,0	145,2	200,5	117,5	
120	73,6	136,9	275,3	148,1	127,0	156,1	212,6		
122	79,8	150,8	314,0	160,1	137,0	175,3	121°:		
124	86,2	165,1	354,0	172,2	147,1	204,5	224,8		
126	98,2	180,1	396,0	184,5	157,3	24,4°:			
128	92,4	196,1	440,2	197,0	167,7	209,0			
130	104,6	213,0	487,4	209,5	178,1				
132	110,9	230,6	537,3	222,2	188,8				
136	123,5	267,5	645,0	248,1	135°:				
140	136,3	308,3	770,5	274,7	205,0				
144	149,4	354,9	915,5	302,6					
148	163,2	407,9	1081,5	333,2					
152	178,1	467,6	1273	151°:					
156	194,3	534,1	1504	362,2					
160	212,1	607,4	1775						
164	231,5	687,6	2084						
168	252,8	775,0							
172	276,1	169°:							
176	301,4	798,2							
179,5	325,0								

Siedp.	k	l	m	Siedp.	n	o	p	q	r
101°	7,8	26,9	14,64	100,5°	4,4	47	11,0	7,5	11,0
102	13,9	47,2	29,28	101	7,7	9,0	21,0	14,4	19,6
103	19,7	65,0	43 92	101,5	10,8	13,2	31,0	20,8	26,2
104	25,2	82,3	58,56	102	13,4	7,1	40,8	26,7	32,5
105	30,5	100,1	104,20°:	102,5	15,9	20,9	50,3	32,0	38,6
106	35,7	118,5	61,5	103	18,3	24,5	59,4	36,8	44,5
107	41,3	137,3		103,5	20,7	28,0	68,1	41,0	50,3
108	47,3	156,5		104	23,1	31,4	76,4	44,7	56,0
109	53,5	176,1		104,5	25,5	34,6	84,2	47,9	104,4°:
110	59,9	196,2		105	27,7	37,8	91,5	104,6°:	60,1
111	66,4	216,8		106	31,8	44,2	105,0	48,5	
112	73,3	237,9		107	35,8	50,5	106,6°:		
113	80,8	259,5		108	39,7	56,9	111,6		
114	88,1	281,6		108,4	40,2	59,4			
	114,2°:	114,7°:							
	88,9	296,2							

Auf ähnliche Weise zeigt sich der Siedpunct des Weingeistes erhöht, wenn er an Wasser, und der des Aethers, wenn er an Weingeist gebunden ist. Vergl. Magnus (*Pogg.* 38, 487). — Eben so bedürfen an Wasser und andere Flüssigkeiten gebundene permanentere Gase einer höhern Temperatur oder Verminderung des äufsern Druckes, wenn sie entweichen sollen. Hierin zeigt sich die, gleich der (S. 9—12) beschriebenen, von einer Trägheit abzuleitende, Anomalie, dass sie in dem von den gegebenen Umständen gebotenen Maafse nicht sogleich vollständig entweichen, dass aber ihre Entwicklung begünstigt wird durch Rütteln oder durch Eintauchen fester Körper, besonders solcher, die mit Ecken versehen

sind, z. B. Glasstab, Drath, Metallfeile, Blattsilber, Sand, Zuckerstaub. Die Bildung der Gasblasen scheint immer von den festen Körpern, auch von den Wandungen des Gefäfses auszugehen, nie im Innern der Flüssigkeit zu erfolgen, wie wenn zur Gasbildung die Berührung eines festen Körpers erforderlich wäre. Doch mögen mehrere feste Körper auch durch die ihnen anhängende Luft wirken, welche theils, indem sie von der Flüssigkeit absorbirt wird, die andere Gasart austreibt, theils die ersten Blasen liefert, die sich dann durch Aufnahme des andern Gases vergröfsern. Vergl. Oerstedt (*N. Gehl.* 1, 277), Liebig (*Ann. Pharm.* 30, 13), Schönbein (*Pogg.* 40, 382).

Die *Abdampfung*, *Evaporation*, die *Austrocknung*, *Exsiccation*, so wie manche *Calcination*, *Röstung* oder *Tostion*, sind Operationen, bei welchen meistens die Abtrennung einer flüchtigern (bei der Abdampfung und Austrocknung flüssigen) Materie von einer minder flüchtigen bezweckt wird. Dass diese Operationen im luftleeren Raume am schnellsten vor sich gehen, ergibt sich aus dem sogleich Folgenden.

B. Bei der Gasbildung eintretende Erscheinungen.

a. Zeit, in welcher sie erfolgt.

Die Gasbildung geht um so schneller vor sich, je grösser die Affinität des wägbaren Stoffs zur Wärme, je höher die Temperatur und je geringeren Widerstand die Umgebung der Ausdehnung des Gases entgegensetzt.

Im luftleeren Raume geht die Gasbildung fast augenblicklich vor sich, die Materie sei, welche sie wolle; das Wasser kocht darin schon bei 20°; nur sofern zur Vergasung Wärme nöthig ist, kann mit der zunehmenden Erkaltung des Stoffes seine Vergasung erlangsamen. In einem mit Luft oder einem andern Gase gefüllten Raume erfolgt nur dann die Gasbildung augenblicklich, wenn die Materie bei der gegebenen Temperatur ein Gas von gröfserer Elasticität zu liefern vermag und genug Wärme zur Gasbildung vorhanden ist. Während tropfbare Kohlensäure an der Luft fast augenblicklich zu Gas wird, bis auf $\frac{1}{8}$ ungefähr, welches erstarrt (so dass nach Thilorier 1 Gramm derselben bei Oeffnen des Gefäfses eine so starke Explosion macht, wie 1 Gramm Schiefspulver), verlieren 346 Gran starre Kohlensäure an der Luft bei + 25° in jeder Minute blofs 3—4 Gran und verschwinden erst in $3\frac{1}{2}$ Stunden völlig (in Baumwolle eingewickelt, noch langsamer). Mitchell. Die tropfbare Säure hält nämlich schon einen grofsen Theil der Flüssigkeitswärme, deren sie zur Gasbildung bedarf, und hält aufserdem mehr freie Wärme, da sie, im Gefäfse eingeschlossen, die Temperatur der Umgebung annahm, die starre dagegen hat sämmtliche Wärme erst aus der Umgebung aufzunehmen. — Alle Explosionen, Detonationen, Fulminationen oder Verpuffungen beruhen auf plötzlicher Gasbildung, durch grofse Affinität zur Wärme und durch hohe Temperatur bewirkt, wobei der Widerstand der Umgebung von der Elasticität des sich erzeugenden Gases bei weitem übertroffen wird. Da der Stickstoff, wenn er sich aus andern Verbindungen losreifst, und Gasgestalt annimmt, die fürchterlichsten Verpuffungen veranlasst, selbst dann, wenn keine hohe Temperatur statt findet (z. B. bei Zersetzung des Chlorstickstoffs), so muss ihm eine besonders grofse Affinität gegen die Wärme zugeschrieben werden.

Ist dagegen die Spannung des zu bildenden Gases geringer, als der äufsere Luftdruck, und kann deshalb die Vergasung blofs erfolgen vermöge der Adhäsion der Theilchen des bestehenden Gases zu dem sich bildenden, so erfolgt, da sich der mit der Materie in Berührung kommende Theil desselben mit dem entstehenden Gase nur in dem Verhältnifs beladen

kann, wie ein leerer Raum, die Gasbildung nur in dem Verhältnisse, als sich die Theilchen des bestehenden Gases auf der Oberfläche des zu vergasenden Körpers erneuen, demnach sehr langsam in der Ruhe, um so schneller, je schneller das bestehende Gas gewechselt wird.

b. *Ort, wo sich das Gas entwickelt.*

Die Vergasung eines Körpers erfolgt da, wo die Bedingungen der Gasbildung vollständig erfüllt sind.

Ist ein Körper sehr gasfähig und enthält er eine zur Gasbildung hinreichende Wärmemenge, so verwandelt er sich sogleich durch die ganze Masse in Gas, sobald dieses der äufsere Druck zulässt. Tropfbarflüssige Kohlensäure, Hydrothionsäure oder Chlor verwandeln sich bei gewöhnlicher Temperatur beim Oeffnen des Gefäfses unter einer Art von Explosion fast augenblicklich in Gas.

Führt man einem minder flüchtigen Körper Wärme von aufsen zu, um dadurch seine Neigung zur Gasbildung zu erhöhen, so findet diese vorzüglich da statt, wo die Wärme in ihn übergeht, und wenn diese Erwärmung nicht von oben, sondern von unten und den Seiten aus statt findet, und der Körper ist tropfbar-flüssig, so begibt sich das hier entstandene Gas in Gestalt von Blasen durch den übrigen flüssigen Theil, und veranlasst so die Erscheinung des *Siedens, Kochens*. Diese Gasblasen haben wieder das Eigene, fast immer von festen Körpern auszugehen, diese mögen die Wandungen des Gefäfses bilden, oder in der tropfbaren Flüssigkeit herumschwimmen und zwar vorzüglich gern von den Ecken dieser festen Körper.

Hat die Gasbildung blofs auf der Oberfläche des Körpers statt, theils, weil ihm von hier aus Wärme zugeführt wird, theils, weil die Vergasung blofs durch Vermittlung eines bereits vorhandenen Gases vor sich geht, so erkennt man dieselbe blofs durch die Abnahme des Körpers, und sie heifst jetzt *Verdunstung*.

c. *Wärmeverschluckung.*

Wie bei der Schmelzung, so geht auch bei der Gasbildung die sich mit den wägbaren Stoffen verbindende Wärme in einen für das Gefühl und Thermometer nicht bemerklichen Zustand über. Eine und dieselbe Materie verschluckt, um Gas von derselben Dichtigkeit zu bilden, gleichviel Wärme, die Gasbildung erfolge rascher im luftleeren, oder langsamer in einem mit einem andern Gase bereits erfüllten Raume; nur erreicht in letzterem Falle die Erkältung keinen so hohen Grad, weil die Wärme mehr Zeit hat, von aufsen hinzuzuströmen, im Verhältniss, als sie latent wird, und weil das bereits vorhandene fremde Gas einen Theil seiner freien Wärme abgibt, was beim leeren Raume hinwegfällt.

Starre Kohlensäure erzeugt bei einer äufsern Temperatur von + 30° im luftleeren Raume eine Kälte von — 93,3°; ein teigartiges Gemenge derselben mit Weingeist gibt — 92° und mit Aether — 99°. Mitchell. — Mit Schwefelkohlenstoff befeuchtete Baumwolle, ein Thermometer umgebend, macht dasselbe im luftleeren Raume von + 16 auf — 62° fallen. Marcet. Tropfbare schweflige Säure im luftleeren Raume bewirkt eine Erkältung von — 60°. Delarive (*Pogg.* 15, 526). — 20 Gramm Quecksilber, mit eben so viel tropfbarer schwefliger Säure auf einem Uhrglase

unter der Glocke einer Luftpumpe befindlich, gefrieren in 5 Minuten. Bussy. — Wird die Gasbildung im luftleeren Raume dadurch immer wieder von neuem veranlasst, dass man in denselben einen Stoff bringt, welcher vermöge seiner Affinität zu dem vergasten Körper mit demselben eine nicht gasförmige Verbindung eingeht, so lassen sich auch durch minder flüchtige Stoffe hohe Kältegrade zuwege bringen. Eine Schale Wasser nebst einer Schale Vitriolöl, im luftleeren Raume befindlich, kommt zum Gefrieren, weil zur Bildung des Wasserdampfes die Flüssigkeitswärme des übrigbleibenden tropfbar flüssigen Wassers verbraucht wird; gleich dem Vitriolöl wirkt das gut getrocknete Pulver von Trapp-Porphyr, oder von Hafergrütze. Leslie. — Configliachi erregte bei einer Temperatur von + 15°, indem er ein Thermometer mit Baumwolle umgab, und diese, mit verschiedenen Flüssigkeiten befeuchtet, in das Vacuum brachte, welches Vitriolöl enthielt, mit Wasser eine Kälte von — 41,25°, mit Schwefeläther von — 51, mit Alkohol von — 37,5, mit Salpeternaphtha von — 31,25, mit Salznaphtha von — 30°. Auf dieselbe Weise erhielt Graham (*Schw.* 55, 188) mit Wasser eine Erkältung bis auf — 14° und mit Weingeist (oder einem Gemisch von 3 Th. Weingeist und 1 Th. Wasser, welches eben so gut wirkt, weil das Wasser mehr Wärme latent macht) auf — 31°. Vgl. Dove (*Pogg.* 19, 318).

Wollaston's *Kryophor* (*Ann. Phil.* 2, 230, auch *Gilb.* 52, 274) besteht aus 2 mittelst einer Röhre verbundenen luftleeren, wenig Wasser haltenden Glaskugeln. Bringt man die leere in eine Kältemischung, durch welche der darin enthaltene Wasserdampf zu Eis niedergeschlagen wird, so friert das Wasser in der andern durch die dort rasch erfolgende Dampfbildung. — Perkin's Apparat zum Erkälten des Wassers für häusliche Zwecke durch Verdampfung von Aether, der dabei nicht verloren geht (*Ann. Pharm.* 22, 214).

Oeffnet man den Hahn der eisernen Flasche, in welcher tropfbare Kohlensäure enthalten ist, und richtet den Strom der sich in Gas verwandelnden Säure mittelst einer engen Röhre in eine hohle Kugel, so füllt sich diese unter einer bis zu — 100° gehenden Erkältung schnell mit, zu weifsen Schneeflocken erstarrter, Kohlensäure. Der Strom, auf ein Weingeistthermometer gerichtet, kühlt es auf — 90° ab, doch lässt sich durch denselben nur wenig Quecksilber zum Gefrieren bringen, dagegen durch den Gasstrom, den ein Gemisch von tropfbarer Kohlensäure und Aether entwickelt, schnell 50 Gramm. Thilorier. Ist die tropfbare Kohlensäure in eine starke Glasröhre mit Messing-Hahn und -Rohr eingeschlossen, so bemerkt man beim Oeffnen des Hahns heftige Bewegung der Flüssigkeit, $\frac{1}{8}$ der Kohlensäure bleibt in einem dichteren, aber noch porosen Zustande erstarrt zurück, und zeigt im Moment des Gefrierens — 65°. Mitchell.

Bei der Vergasung eines Körpers in einem bereits mit einem andern Gase erfüllten Raume und bei einer Temperatur, bei welcher die Spannung des zu erzeugenden Gases geringer ist, als die des vorhandenen, ist die Erkältung um so stärker, je gröfsere Neigung die Materie zur Gasbildung hat, je mehr Wärme sie hierzu braucht, je verdünnter das schon vorhandene Gas ist, je weniger es von dem zu erzeugenden Gase enthält (wenn es bereits damit gesättigt ist, so kann keine weitere Gasbildung und keine Erkältung eintreten), und je mehr es sich in Bewegung befindet.

Bei der Gasbildung in der atmosphärischen Luft unter dem Siedpuncte tritt das Maximum der Erkältung ein, sobald die durch Gasbildung latent werdende Wärme derjenigen gleich ist, welche die Luft abtritt, um sich mit dem entstandenen Gase ins Gleichgewicht der Temperatur und Spannung zu setzen, + derjenigen Wärme, welche von aufsen zuströmt (die aber bei einer Differenz von wenigen Graden übersehen werden kann). Gay-Lussac's Formel zur Berechnung der hierbei hervorzubringenden niedrigsten Temperatur (*Ann. Chim. Phys.* 21, 82). Leitet man durch Chlorcalcium getrocknete Luft bei 0,76 M. Luftdruck an eine mit Battist umgebene Thermometerkugel, und befeuchtet den

Battist mit Wasser, so erfolgt eine Erkältung um folgende Zahl von Graden:

bei	Erkältung um	bei	Erkältung um	bei	Erkältung um
0° C.	5,82°	9° C.	8,61°	18° C.	11,96°
1	6,09	10	8,97	19	12,34
2	6,37	11	9,37	20	12,73
3	6,66	12	9,70	21	13,12
4	6,96	13	10,07	22	13,51
5	7,27	14	10,44	23	13,90
6	7,59	15	10,82	24	14,30
7	7,92	16	11,20	25	14,70
8	8,26	17	11,58		

Beträgt der äufsere Druck, unter welchem sich die Luft befindet, nur 0,65 Meter, so beträgt bei 12,5° die Erkältung 10,5° und bei 0,5 M. Luftdruck beträgt sie 12°. Trockene atmosphärische Luft würde nach obiger Tabelle schon bei + 8° Gefrieren des Wassers hervorbringen; da aber die gemeine Luft schon viel Wasserdampf enthält, so bewirkt sie das Gefrieren des Wassers gewöhnlich erst bei + 2°, und nur auf hohen Bergen, wo sie trockner und verdünnter ist, auch bei höhern Temperaturgraden. Gay-Lussac. — Ein feuchter Finger, der Luft dargeboten, wird an der Seite am kältesten, von welcher her der Wind kommt. — *Alkaraza*, ein poroser Wasserkrug, an dem das durch die Poren gedrungene Wasser aufsen verdampft, und dadurch das übrige Wasser abkühlt. — Die Eiserzeugung in Indien (*Crell. chem. J.* 1, 197) ist nach Wells (*Schw.* 22, 187) und D. Scott (*Edinb. J of Sc.* 8, 216, auch *Schw.* 52, 372) nicht sowohl aus der Kälteerzeugung durch Verdampfen, als vielmehr aus der Ausstrahlung gegen den sehr kalten Weltraum zu erklären.

Das *Psychrometer* von August (*Pogg.* 5, 69 u. 335; 14, 139) dient zur Bestimmung des Feuchtigkeitzustandes der atmosphärischen Luft. Von 2 neben einander stehenden kleinen Thermometern a, b ist b mit feuchtem Mousselin umgeben; seine Temperatur bleibt um so tiefer unter der von a, je trockner die Luft, je mehr Wasser verdunstet. Die Differenz der Temperaturen, welche a und b angeben, mit 2 multiplicirt, das Product von der Temperatur, welche a zeigt, abgezogen, gibt die Temperatur an, unter welcher der Wasserdampf der Luft sich verdichten würde.

Wasser, in einer dünnen Glaskugel befindlich, mit Baumwolle umgeben, welche man mit Aether befeuchtet, und auf die man einen Luftstrom richtet, gefriert in einigen Minuten. — Umgibt man die Kugel eines Quecksilber-Thermometers mit Baumwolle, befeuchtet diese mit tropfbarer schwefliger Säure und bewegt sie an der Luft, so sinkt das Quecksilber allmälig bis zu — 36°, dann plötzlich in die Kugel, und ist hiermit gefroren. Bussy (*J. Pharm.* 10, 202, auch *Schw.* 41, 451). ½ Unze Quecksilber, in einem Uhrglase mit tropfbarer schwefliger Säure übergossen, gefriert beim Daraufblasen mit dem Blasebalge. Wach. (*Schw.* 50, 24). — Starre Kohlensäure, an der Luft bewegt, gibt eine Erkältung von — 72,2°; ist sie mit Weingeist gemengt, von — 76,7°, und beim Blasen auf das Gemenge von — 79°. In starrer Kohlensäure gefriert Quecksilber an der Luft in einigen Secunden und in einem Gemenge derselben mit Aether augenblicklich. Auch lässt sich durch dieses Gemenge tropfbare Kohlensäure, in eine Röhre eingeschmolzen, zum Erstarren bringen; der erstarrte Theil sinkt in dem noch flüssigen nieder, bis Alles zu einer dichteren Masse (als wie sich die starre Kohlensäure sonst darstellt) gefroren ist. Mitchell.

Ist ein Körper an der Luft bis zu seinem Siedpuncte erhitzt, so lässt sich ihm durch weitere Hinzufügung von Wärme keine höhere Temperatur ertheilen, da alle ferner in ihn überströmende Wärme sich sogleich mit dem Körper zu Gas vereinigt und damit latent wird. Der

sich vergasende Körper bleibt daher immer auf derselben Temperatur des Siedpunctes, und auch das gebildete Gas besitzt dieselbe Temperatur, wenn ihm nicht hinterher noch neue Wärme zugeführt wird. — Hierauf gründet sich das *Wasserbad*, *Marienbad*, *Balneum Maris s. Mariae*, ein Kessel, in welchem Wasser bis zum Kochen erhitzt wird, mit einem Deckel, in dessen Oeffnungen sich Gefäfse in das Wasser oder in den Dampf senken und so einer gleichförmigen Hitze von höchstens 100° aussetzen lassen. Verlangt man eine niedrigere Temperatur, so dient Weingeist von verschiedener Stärke; für eine höhere dient eine verschieden concentrirte Lösung von Chlorcalcium.

Veränderungen der Temperatur eines bis zum Sieden erhitzten Körpers werden durch Folgendes bewirkt.

1. Durch Aenderung des Luftdrucks.

Par. Zoll	26	26,5	27	27,5	28	28,5	29
Siedpunct	98,366°	98,775°	99,183°	99,592°	100°	100,408°	100,87°.

Der Unterschied für jeden Zoll beträgt also 0,817°. Graham.

2. Wird einem in einem hohen Gefäfse befindlichen tropfbarflüssigen Körper, z. B. Wasser, die Wärme von unten zugeführt, so muss die Hitze in diesem untern Theile höher steigen, wenn sich Gasblasen entwickeln sollen, weil deren Elasticität nicht blofs dem Luftdruck, sondern zugleich dem Druck der darüber befindlichen Wassersäule das Gleichgewicht halten mufs. — Bei einer Wassersäule von 10 Meter (= 1 Atmosphäre) kann das Wasser unten erst bei 122° sieden; aber beim Durchgehen durch die Säule dehnt sich der Dampf aus und kühlt sich ab, so dass er beim Entweichen 100° zeigt. Gay-Lussac.

3. Da die Gasbildung in tropfbaren Flüssigkeiten vorzüglich an den Ecken fester Körper erfolgt, so sammelt sich, wenn keine Ecken gegeben sind, die Wärme in denselben erst in etwas gröfserer Menge an, bevor sich Gasblasen bilden; der Siedpunct derselben, namentlich des Wassers, zeigt sich daher in dem Falle um einige Zehntelgrade, höchstens um $1\frac{1}{2}$ niedriger, und das Sieden erfolgt gleichförmiger, minder stofsweise, wenn die Oberfläche des Gefäfses ungleich ist, oder wenn man Metallpulver, Feile oder Drath hineinbringt, oder wenn die Flüssigkeit geschüttelt wird. Achard (*Schw.* 27, 27), Gay-Lussac (*Ann. Chim.* 82, 174; *Ann. Chim. Phys.* 7, 307), Muncke (*Gilb.* 57, 215). Während Wasser in Metallgefäfsen bei 100° kocht, so kocht es in Glasgefäfsen bei 101,33°, aber der aufsteigende Dampf zeigt doch nur 100°, und die Erscheinung ist von einer gröfseren Adhäsion des Glases gegen das Wasser abzuleiten. Rudberg. (*Pogg.* 40, 49). Aether von 0,755 spec. Gew., der in einem Glaskolben bei 44,4° C. kochte, kochte in einer unten verschlossenen, in heifses Wasser gesenkten, Glasröhre, (worin weniger Erschütterung stattfinden konnte) erst bei 65,5°, selbst oft erst bei 79°; Metallfeile, Metalldrath, Glassplitter, Glasstaub veranlafsten das Sieden schon bei 51°; hatte es hier aufgehört, so trat es wieder beim Hineinbringen von Sägespänen oder Holzsplittern ein (die jedoch zugleich durch die aus ihren Poren sich entwickelnde Luft wirken mussten, Gm.). Aehnlich verhielten sich Weingeist und Wasser. Bostock (*Ann. Phil.* 25, 196). — Wässrige Flüssigkeiten, bis zum Kochen erhitzt, dann vom Feuer entfernt, zeigen beim Eintauchen fester Körper blofs dann neues Aufwallen, wenn dabei ein permanentes Gas ins Spiel kommt, weil das Gasgemenge von Wasserdampf und permanentem Gas noch unter 100° den Luftdruck aushält. Reines ausgekochtes Wasser gibt beim Eintauchen von Platindrath keine Dampfblasen, dagegen zeigt Aufwallen: Uebrigens reines Wasser, welches noch Luft enthält, beim Eintauchen eines Platindraths, der durch vorheriges Kochen mit Wasser von anhängender Luft befreit wurde; ferner luftfreies Wasser beim Eintauchen eines Metalldraths, dem noch Luft anhängt, und noch heftiger beim Eintauchen eines (nicht zuvor mit Wasser ausgekochten) Stückes Holz; ferner Wasser, welches $\frac{1}{1000}$ bis $\frac{1}{100}$ Schwefelsäure oder andere Säuren enthält, wenn in dasselbe Eisen

oder andere Metalle, welche mit der Säure ein Gas entwickeln, oder auch Kalkspath eingetaucht werden. SCHÖNBEIN (*Pogg.* 40, 391).

4. Manche fremdartige Stoffe äufsern auf den Siedpunct einer Flüssigkeit die entgegengesetzte Wirkung; sie veranlassen in derselben eine Anhäufung der Wärme weit über den Siedpunct, bis plötzlich dieser Ueberschuss auf einmal zu Dampf verbraucht wird, was nicht blofs Uebersteigen und Herausschleudern der Flüssigkeit, sondern auch heftige, geräuschvolle Erschütterung und selbst Zerschmetterung der Gefäfse zur Folge hat. Hierauf kocht die Flüssigkeit einige Zeit fort, immer schwächer, kommt dann wieder in Ruhe, bis eine neue Ueberladung mit Wärme dieselbe Erscheinung wieder herbeiführt. Dieses *stofsweise Kochen, Soubresaut*, zeigt sich beim Wasser, worin mehr schwefelsaures Kali enthalten ist, als es aufzulösen vermag, beim Vitriolöl, wenn sich in demselben auch nur eine kleine Menge von schwefelsaurem Bleioxyd in Pulvergestalt befindet und bei Salpetersäure, worin Krystalle von salpetersaurem Silberoxyd. Auch durch die Gegenwart von fettem Oel wird der Siedpunct des Wassers nach SCRYMGEON um einige Grade erhöht und das Bedecken des Wassers mit flüchtigem Oele veranlasst nach MAGNUS ebenfalls Erhitzung von oft 10° über den Siedpunct und heftiges stofsweises Kochen, welches aber, so wie einmal die Oeldecke durch Blasenwerfen durchbrochen ist, in ruhiges Sieden übergeht. Wasser, worin Salze gelöst sind, wie einfach weinsaures Kali, und vorzüglich wässriges Kali hat grofse Neigung, sich mit Wärme zu überladen, so dass die Flüssigkeit beim Rütteln übersteigt. Die Gegenwart von Metall-Feile, -Drath oder -Schnitzeln in der Flüssigkeit wirkt dem stofsweisen Kochen entgegen, sofern die Metallspitzen die Blasenbildung begünstigen; doch ist nach LEGRAND (*Ann. Chim. Phys.* 59, 426) Platin lange nicht so wirksam, wie Zink oder Eisen, also Metalle, die das Wasser zersetzen, wiewohl sich hierbei das Zink in Salzlösungen nicht merklich mindert, nur etwas anläuft.

Ist ein flüchtigerer Körper an einen minder flüchtigen gebunden und dadurch der Siedpunct des ersteren erhöht, so hat das entstehende Gas ebenfalls diese höhere Temperatur, kühlt sich aber schnell zur Temperatur des Siedpunctes ab, den der Körper für sich besitzt, z. B. der aus Salzauflösungen sich beim Erhitzen entwickelnde Wasserdampf. GAY-LUSSAC (*Ann. Chim. Phys.* 20, 324; 70,420), PAMBOUR (*Jahresber.* 19, 55). — Nach FARADAY (*Ann. Chim. Phys* 20, 325) und RUDBERG (*Pogg.* 34, 257) hat der aus kochenden Salzlösungen aufsteigende Wasserdampf, selbst der aus bei 150° kochender Chlorcalciumlösung, immer nur die Temperatur von 100°.

Befindet sich eine flüchtigere Flüssigkeit unter einer weniger flüchtigen, mit der sie nicht mischbar ist, so zeigt sich ihr Siedpunct im Verhältniss des Drucks, den die Säule der obern Flüssigkeit ausübt, etwas erhöht, aber die Temperatur der durch diese aus der untern Flüssigkeit aufgestiegenen Dampfblasen zeigt sich unter dem Siedpunct der flüchtigern Flüssigkeit, weil ihr Dampf den der obern Flüssigkeit (deren Temperatur noch etwas mehr beträgt, als die der untern) in einer bestimmten Menge aufnimmt, so dass das Gasgemenge vermöge der Summe seiner Spannungen schon bei niedrigerer Temperatur dem Druck der Luft das Gleichgewicht zu halten vermag. So beträgt der Siedpunct des unter einer Wasserschicht befindlichen Schwefelkohlenstoffs 47° und die Temperatur des Dampfgemengs 43,5°; der Siedpunct des unter Terpenthinöl kochenden Wassers 102° und die Temperatur des Dampfgemengs 94,5°. — Befindet sich eine flüchtigere Flüssigkeit über einer fixeren, z. B. Wasser über Quecksilber, so kocht sie bei derselben Temperatur, wie für sich. MAGNUS (*Pogg.* 38, 481). Vgl. LIEBIG (*Pogg.* 24, 277); GAY-LUSSAC (*Ann. Chim. Phys.* 49, 393; 50, 111).

LEIDENFROST's Versuch. Tröpfelt man auf eine fast oder ganz glühende Unterlage eine verdampfbare Flüssigkeit, so adhärirt sie nicht an der Unterlage, schwebt in Kugelgestalt darüber, erhitzt sich nicht

ganz bis zu ihrem Siedpunct, und nimmt nur langsam durch die Bildung von Dampf ab, der zwischen der Unterlage und der Flüssigkeit entweicht, und letztere, wenn ihre Masse mehr beträgt, auch in Blasen durchbricht. Sinkt die Temperatur der Unterlage bis auf einen gewissen Punct, so adhärirt die Flüssigkeit unter heftigem Sieden und raschen Verdampfen an derselben. Die Unterlage kann aus Platin, Silber, Kupfer, Eisen und andern Metallen, aus Glas oder Porcellan bestehen, nur muss sie um so stärker erhitzt werden, je schlechter sie leitet. Der Versuch gelingt mit schwefliger Säure, Aether, Weingeist, Wasser, Vitriolöl und Quecksilber; je höher der Siedpunct der Flüssigkeit, desto stärker muss die Unterlage erhitzt seyn. Ein kleiner, über einer ARGAND'schen Weingeistlampe heftig glühender Platintiegel lässt sich allmälig ganz mit Wasser füllen. Geschmolzene Schlacken in Tropfen auf Wasser fallend schwimmen nach FARADAY noch einige Zeit glühend darauf herum, bis sie zischend sinken. Weingeist, auf ein fast kochendes Gemisch von Weingeist und Vitriolöl tröpfelnd, schwimmt darauf in Kugeln herum. Kali und seine Salze, auch Kohlenpulver oder Tinte, dem Wasser zugefügt, hindern nach POUILLET die Erscheinung. Dieselbe zeigt sich nach DELATRE u. BOUTIGNY bei schwefliger Säure, Wasser und Aether auch im Vacuum. Wenn man dagegen den erhitzten Glaskolben, in welchem sich Aether in der schwebenden Bewegung befindet, mit dem Finger verschliefst, und dadurch die Dampfbildung unterdrückt, hört nach DESMAREST die Erscheinung auf. Bei derselben zersetzen sich die Flüssigkeiten keineswegs in permanente Gase, sondern sie verdampfen unzersetzt. Verbindet man die metallische Unterlage mit dem einen Pol eines galvanischen Plattenpaares und die Flüssigkeit mit dem andern, so zeigt sich nach POGGENDORFF, dass kein elektrischer Strom hindurchgeht, sich also Flüssigkeit und Unterlage nicht berühren. — Ohne Zweifel bewirkt die aus der heifsen Unterlage ausströmende Wärme, bevor noch die Flüssigkeit mit der Unterlage in unmittelbare Berührung kommt, eine hinreichende Menge von sich beständig erneuerndem Dampf, welcher die Flüssigkeit trägt, und durch Hinderung der Berührung das raschere Uebertreten der Wärme mittelst der Leitung aufhebt. Vergl. ELLER (*Hist. de l'acad. de Berl.* 1746, 42), welcher zuerst die Beobachtung gemacht zu haben scheint; LEIDENFROST (*De aquae comm. qualitatibus. Duisb.* 1756); KLAPROTH (*Scher. J.* 7, 646); MUNCKE (*Pogg.* 13, 235); FISCHER (*Pogg.* 19, 514); FARADAY (*Qu. J. of Sc. N. S.* 3, 221); BUFF (*Pogg.* 25, 591; auch *Ann. Pharm.* 2, 220); LECHEVALLIER (*J. Pharm.* 16, 666); BAUDRIMONT (*Ann. Chim. Phys.* 61, 319); LAURENT (*Ann. Chim. Phys.* 62, 327); BOUTIGNY (*Pogg.* 51, 130); ENSMANN (*Pogg.* 51, 444); RITTER (*J. pr. Chem.* 10, 108); DESMAREST (*J. Pharm.* 26, 746); POGGENDORFF (*Pogg.* 52, 538).

Die Angabe von JACQEMYNS (*Pogg.* 37, 467), dass, so lange sich Wasser in einem Metallkessel im Sieden befindet, der Boden ungestraft berührt werden könne, verdient Prüfung.

Wird ein vergasbarer Körper in einem engen, von festen Wandungen umschlossenen Raume, derselbe sey luftleer oder lufthaltig, einer immer höhern Temperatur ausgesetzt, so erhält das sich aus ihm erzeugende Gas eine immer stärkere Elasticität und erhöht dadurch den Siedpunct des Körpers immer mehr, so dass sich hierdurch demselben fast eine Temperatur ertheilen lässt, bei der er unter gewöhnlichem Luftdrucke sich augenblicklich in Dampf verwandeln würde. *Papinischer Topf.*

d. *Volumvermehrung.*

Die Ausdehnung eines Körpers bei seinem Uebergange in den Gaszustand ist je nach seiner Natur, so wie nach dem äufsern Drucke und der Temperatur verschieden.

1 Maafs Wasser von 0° liefert bei 0,76 Meter Luftdruck nach GAY-LUSSAC 1700, nach DALTON 1728 Maafs Dampf von 100°; 1728 ist der Würfel von 12, daher nach DALTON's Annahme die Atome des Wassers in Gasgestalt 12mal so weit auseinander stehen, als im tropfbarflüssigen; allein soll diese Ansicht gegründet seyn, so muss sie für jeden äufsern Druck gelten. (Ueber die Ausdehnung einiger anderen Stoffe durch Vergasung vgl. S. 57 Nr. 3 und S. 74 Nr. 1.)

Aus folgender Tabelle schliefst GAY-LUSSAC (*Ann. Chim. Phys.* 2, 130), dass die Materien bei ihrer Vergasung um so weniger an Volum zunehmen, je stärker sie sich beim Erkälten von ihrem Siedpuncte an zusammenziehen:

	Wasser	Weingeist.	Schwefelkohlenstoff.	Aether.
1000 Maafs, beim Siedp. der Flüss. ziehen sich beim Erkälten um 50° zusammen um Maafse: . .	28,56	56,02	56,28	72,07
1 Gramm Fl. liefert Liter Dampf bei 100°:	1,700	0,661	0,402	0,411
1 Maafs Flüss. beim Siedpunct liefert Maafse Dampf von 100°: .	1633,1	488,3	491,1	285,9

Specifisches Gewicht der unorganischen Gase.

	Specifisches Gewicht, das der Luft = 1,0000: des H = 1.	Berechnung.	Beobachtung.			1 Liter Gas bei 0° und 0,76 Meter Luftdruck wiegt Gramm: Berechnung.	Beobachtung
O	16	1,1093	1,087 FS 1,103 K 1,1056 S 1,128 HD	1,088 AP 1,1031 Bf 1,1057 BD	1,1026 BD 1,1036 BA 1,1117 To	1,4410	1,4323 BD 1,433 Bf 1,4337 BA
H	1	0,0693	0,0688 BD 0,0769 L	0,0693 To 0,092 Ca	0,0732 BA	0,0901	0,0894 BD 0,0951 BA
H O	9	0,6239	0,6235 G	0,625 De	0,6896 Tr	0,8105	0,81 G 0,812 Dz
C ?	6	0,4160				0,5404	
C O	14	0,9709	0,94 Da 0,9698 To	0,9409 CD	0,9678 Cr	1,2609	1,14 CD 1,2431 Cr
CO^2	22	1,5252	1,4993 L 1,524 AP 1,57 CaDa	1,5191 Bf 1,5245 BD	1,5196 BA 1,5926 S	1,9814	1,9734 Bf 1,9741 BA 1,9805 BD
B ?	10,8	0,7487				0,9726	
P	62,8	4,3539	4,42 Ds	4,58 Mt		5,6561	
PH^3	17,2	1,1926	1,146 Ro	1,1214 Ds	1,165 Bf	1,5493	1,5134 Bf
S	96	6,6556	6,5635 Ds	6,9 Mt		8,6463	
SO^2	32	2,2186	2,193 HD 2,234 Te 2,263 K	2,2222 To 2,247 Bz	2,2277 Bf 2,2553 GT	2,8821	2,894 Bf
SO^3	40	2,7732	3,0 Mt			3,6027	
S H	17	1,1786	1,106 K 1,1967 HD	1,1791 To 1,236 Te	1,1912 GT	1,5311	1,5475 GT
CS^2	38	2,6345	2,6447 G	2,668 Cb		3,4225	3,4357 G 3,4358 Dz
Se ?	240	16,6392				21,6160	
SeO^2	56	3,8825	4,03 Mt			5,0437	
Se H	41	2,8425	2,795 Bi			3,6927	
J	126	8,7356	8,716 Ds			11,3483	11,323 Ds
J H	63,5	4,4024	4,3757 To	4,1429 G		5,7191	5,7719 G

	Specifisches Gewicht, das der Luft = 1,0000.					1 Liter Gas bei 0° und 0,76 Meter Luftdruck wiegt Gramm:	
	des H = 1.	Berechnung.	Beobachtung.			Berechnung.	Beobachtung
PH^3, JH	40,35	2,7975	2,769 Bi			3,6342	
Br	78,4	5,4355	5,54 Mt			7,0613	
BrH	39,7	2,7524	1,906 Bi			3,5756	
Cl	35,4	2,4543	2,34 DA 2,47 GT	2,395 HD 2,5 To²	2,424 G 2,713 To	3,1884	3,2088 G
ClO^4	33,7	2,3364				3,0352	
ClH	18,2	1,2618	1,23 Da 1,278 BG	1,2474 BA 1,2844 To	1,2555 Bf 1,43 Br	1,6392	1,6205 BA 1,631 Bf
COCl	49,4	3,4249	3,4604 To	3,6808 JD		4,4493	
BCl^3	58,5	4,0558	3,942 Ds			5,2689	5,1212 Ds
PCl^3	68,8	4,7699	4,875 Ds			6,1965	6,3532 Ds
PCl^5	69,47	4,8161	4,85 Mt			6,2566	
S^2Cl	67,4	4,6728	4,70 Ds	4,77 Ma		6,0704	
SO^2Cl	67,4	4,6728	4,665 Rg			6,0704	
F ?	18,7	1,2964				1,6841	
FH ?	9,85	0,6829				0,8871	
BF^3	33,45	2,3190	2,3124 Ds	2,3694 To	2,3709 JD		
N	14	0,9706	0,9426 L 0,972 DB 0,9729 To	0,967 HD 0,9757 BD	0,9691 BA 0,985 K	1,2609	1,259 BA 1,2675 BD
NO	22	1,5252	1,3629 Bt 1,614 Da	1,5204 Co	1,5269 To	1,9814	1,9752 Co
NO^2	15	1,0399	1,0388 Be 1,1887 K	1,041 To	1,094 HD	1,3509	1,3495 Be
NO^4	23	1,5946	1,72 Mt			2,0715	
NH^3	8,5	0,5893	0,5901 HD 0,60 K	0,5931 To 0,6022 AP	0,5967 BA	0,7655	0,7752 BA
NH^3, CO^2	13	0,9013	0,8992 Ro	0,90 Bi		1,1708	
NH^3, 2 SH	12,74	0,8840	0,884 Bi			1,1484	
NH^3, ClH	13,38	0,9255	0,890 Bi			1,2023	
Si ?	14,8	1,0261				1,3330	
$SiCl^2$	85,6	5,9347	5,939 Ds			7,7098	7,7154 Ds
SiF^2	52,2	3,6190	3,5735 JD	3,600 Ds	4,17 Da	4,7014	
Ti ?	24,5	1,6986				2,2066	
$TiCl^2$	95,3	6,6072	6,836 Ds			8,5834	8,881 Ds
$CrCl^3$, 2C̈r	79,5	5,5117	5,5 Ds	5,9 W		7,1602	
As	150,4	10,4272	10,6 Mt			13,5460	
AsO^3	198,4	13,7551	13,85 Mt			17,8692	
AsH^3	39,1	2,7108	2,695 Ds			3,5216	3,5023 Ds
AsJ^3	226,6	15,7102	16,1 Mt			20,4091	
$AsCl^3$	90,7	6,2882	6,3006 Ds			8,1690	8,1852 Ds
Sb ?	258	17,8871				23,2371	
$SbCl^3$	117,6	8,1532	7,8 Mt			10,5918	
Te ?	384	26,6227				34,5855	
TeH	65	4,5064	4,49 Bi			5,8543	
NH^3, TeH	20,5	1,4213	1,32 Bi			1,8464	
Bi ?	106,4	7,3767				9,5831	
Bi^2Cl^3	158,5	10,9888	11,35 Jq			14,2755	
Zn ?	59	4,0905				5,3139	
$ZnCl^2$	129,8	8,9990	9,1997 Ds			11,6906	11,9514 Ds
Hg	101,4	7,0301	6,976 Ds	7,03 Mt		9,1328	9,0625 Ds
HgS	78,27	5,4262	5,51 Mt			7,0492	
HgJ	227,4	15,7656	15,9 Mt			20,4811	
Hg^2Br	140,6	9,7478	10,14 Mt			12,6634	
Hg Br	179,8	12,4656	12,16 Mt			16,1941	
Hg^2Cl	119,1	8,2572	8,35 Mt			10,7269	
Hg Cl	136,8	9,4843	9,8 Mt			12,3211	

Bemerkungen zu der vorstehenden Tabelle.

Es bedeutet: AP: ALLEN u. PEPYS; — Be: BÉRARD; — Bf: BUFF; — Bi: BINEAU; — Br: BRISSON; — Bt: BERTHOLLET; — Bz: BERZELIUS; — BA: BIOT u. ARAGO; — BD: BERZELIUS u. DULONG; — BG: BIOT u. GAY-LUSSAC; — Ca: CAVENDISH; — Cb: COUERBE; — Co: COLIN; — Cr: CRUIKSHANKS; — CD: CLEMENT u. DESORMES; — Da: DALTON; — Dm: DEIMAN; — Ds: DUMAS; — Dz: DESPRETZ; — DB: DUMAS u. BOUSSINGAULT; — FS: FOURCROY, VAUQUELIN u. SEGUIN; — G: GAY-LUSSAC; — GT: GAY-LUSSAC u. THÉNARD; — H: HENRY; — HD: HUMPHRY DAVY; — JD: JOHN DAVY; — Jq: JAQUELAIN; — K: KIRWAN; — L: LAVOISIER; Ma: MARCHAND; — Mt: MITSCHERLICH; — Rg: REGNAULT; — Ro: ROSE; — S: SAUSSURE; — Te: THÉNARD; — Tf: TROMMSDORFF; — To: THOMSON; — Tr: TRALLES; — W: WALTER.

Der Berechnung der specifischen Gewichte der Gase lagen folgende Annahmen zu Grunde: 1) dass das Atomgewicht der einfachen Stoffe das S. 50 angegebene ist, und dass also, wenn 1 Maafs Sauerstoffgas 16 wiegt, 1 Maafs Stickgas 14 und 1 Maafs kohlensaures Gas 22 wiegt. 2) Dass die Luft ein Gemenge ist von 21 Maafsen Sauerstoffgas, 78,95 Stickgas und 0,05 kohlensaurem Gas. Bedeutet dann x das spec. Gewicht des Sauerstoffgases, y das des Stickgases und z das des kohlensauren Gases (das der Luft = 1 gesetzt), so ist $0,21\ x + 0,7895\ y + 0,0005\ z = 1$, ferner $7\ x = 8\ y$; und $11\ x = 8\ z$. Hieraus findet sich das spec. Gewicht des Sauerstoffgases = 1,10926, das des Stickgases = 0,9706 und das des kohlensauren Gases = 1,5252, und von einer dieser 3 Gröfsen aus sind die specifischen Gewichte der übrigen Materien gemäfs der Gröfse ihres Atomgewichts, und ob sie im gasförmigen Zustande eine 1-, 3-, 6-, 9-, 12-, 18- oder 24-fache Ausdehnung haben, berechnet worden. Das spec. Gewicht der mit einem Fragzeichen versehenen Stoffe ist nie durch den directen Versuch bestimmt worden; bei der hypothetischen Berechnung desselben wurde der Analogie gemäfs angenommen, Selen- und Tellur-Dampf sei ein 6 atomiges, Antimondampf ein 2 atomiges und Kohlenstoff-, Boron-, Fluor-, Flusssäure-, Silicium-, Titan-, Wismuth- und Zinn-Dampf ein 1 atomiges Gas. Die Abweichungen zwischen den Resultaten der Berechnung und der Beobachtung sind bei den Dämpfen leicht erklärlich, weil die genaue Bestimmung ihres specifischen Gewichts besonderen Schwierigkeiten unterworfen ist. Die sich bei den permanentern Gasen zeigende Abweichung zwischen Berechnung und Beobachtung lässt sich vielleicht davon ableiten, dass bei der Berechnung von unrichtigen Voraussetzungen ausgegangen, namentlich das Atomgewicht des Stickstoffes zu niedrig angenommen wurde. Da jedoch die Angaben der ausgezeichnetsten Beobachter oft noch viel mehr unter einander, als von der Berechnung abweichen, so scheint eine nochmalige genaue Revision der specifischen Gewichte erforderlich, um über die Richtigkeit oder Unrichtigkeit der bei der Berechnung zu Grund gelegten Voraussetzungen entscheiden zu können. Bei den neuesten Untersuchungen und Berechnungen von DUMAS u. BOUSSINGAULT scheint der Gehalt der Luft an Kohlensäure unberücksichtigt geblieben zu sein.

1 Liter (1 Cubik-Decimeter) Wasser wiegt bei + 4° (dem Puncte seiner gröfsten Dichtigkeit) 1000 Gramme; 1 Liter atmosphärische Luft wiegt bei 0° und 0,76 M. Luftdruck unter dem 45 Breitengrade nach BIOT u. ARAGO 1,2991 (nach DUMAS u. BOUSSINGAULT 1,2995) Gramme; dieses macht bei 4°, weil hier die Luft (S. 206) um $\frac{4}{274}$ ausgedehnter ist, als bei 0° (278 : 274 = 1,2991 : x) 1,28 Gramme. Um das Gewicht von 1 Liter der übrigen Gase bei 0° und 0,76 Meter Luftdruck zu finden, multiplicirt man 1,2991 Gr. mit dem spec. Gewichte dieser Gase (das der Luft = 1 gesetzt); hiermit erhält man auch ziemlich richtig das Gewichtsverhältniss des Wassers zum Gase, da 1 Liter Wasser 1000 Gramme wiegt, nur dass hier das Gas zu 0° und das Wasser zu + 4° genommen ist. Will man das Verhältniss zwischen spec. Gewicht

des Wassers und des Gases bei derselben Temperatur, nämlich bei + 4° haben, so setzt man das des Wassers zu 1000 und multiplicirt das spec. Gewicht des Gases (das der Luft = 1 gesetzt) mit 1,28.

Nach Obigem verhält sich das spec. Gewicht der Luft bei 0° und 0,76 M. Luftdruck zu dem des Wassers bei + 4° = 1,2991 : 1; hiernach (1,2991 : 1 = 1 : 769,7) ist das Wasser 770 mal schwerer als die Luft. Setzt man daher das spec. Gewicht der Luft = 1, so ist das des Wassers 770; und wenn man das spec. Gewicht (das des Wassers = 1) irgend eines starren oder tropfbaren Körpers mit 770 multiplicirt, erhält man sein spec. Gewicht, das der Luft = 1 gesetzt. Um umgekehrt das spec. Gewicht der Gase (Luft = 1) auf das spec. Gew. (Wasser = 1) überzuführen, dividirt man ersteres mit 770. Will man die Ausdehnung eines Stoffes bei seinem Uebergange in den elastisch flüssigen Zustand erfahren, so multiplicirt man sein spec. Gewicht (Wasser = 1) mit 770 (wodurch sein spec. Gewicht, Luft = 1, erhalten wird) und dividirt in dieses Product das spec Gew. (Luft = 1), welches er als Gas besitzt; z. B. bei Wasser: 1,000 (spec. Gew. des Wassers) . 770 = 770; 770 : 0,6239 (spec. Gew. des Wasserdampfs) = 1234,1; — bei Schwefel : $\frac{2{,}000 \;.\; 770}{6{,}6556} = 231{,}4$; d. h. 1 Maafs Wasser bei 0° liefert 1234,2 Maafse Wasserdampf bei 0° und 0,76 M. Druck; und 1 Maafs Schwefel liefert 231,4 Maafse.

Poggendorff's Tabellen über das spec. Gewicht der Gase (*Pogg.* 17, 529; 21, 629; 41, 449; 49, 416). — Buff's Methode zur Bestimmung des spec. Gewichts der Gase (*Pogg.* 22, 242). Dumas Anleitung, das spec. Gewicht der Dämpfe zu finden (*Ann. Chim. Phys.* 33, 341); auch *Pogg.* 25, 396; auch *Ann. Pharm.* 3, 59). Mitscherlich's (*Pogg.* 29, 193).

C. Wärmemenge in den Gasen.

Die Menge der in den Gasen gebundenen Wärme ist verschieden grofs, je nach der Natur des wägbaren Stoffes und je nach dem Druck, unter welchem sich dasselbe Gas befindet.

a. Je nach der Natur des wägbaren Stoffes.

Die in den permanenteren Gasen enthaltene Flüssigkeitswärme lässt sich nur ungefähr aus der Wärmeentwicklung bestimmen, welche bei der chemischen Verbindung ihrer wägbaren Grundlagen mit andern Stoffen zu nicht gasförmigen Gemischen eintritt, welche jedoch zum Theil der chemischen Verbindung zuzuschreiben ist. Da bei der Absorption saurer Gasarten und des Ammoniaks durch Wasser, so wie bei der Verdichtung des salzsauren Gases mit Ammoniakgas, nur wenig Wärme frei wird, so scheinen sie weniger Flüssigkeitswärme zu enthalten, als Wasserdampf und einige andere Dämpfe.

In den Dämpfen findet man die Wärmemenge, indem man ein bekanntes Gewicht derselben (durch Sieden der unvergasten Materien in einer Retorte entwickelt) in eine Schlangenröhre oder in einen Behälter leitet, welche mit einer bestimmten Menge von Wasser umgeben sind, oder, wenn es Wasserdampf ist, unmittelbar in Wasser, und die durch die Verdichtung des Gases bewirkte Temperaturzunahme des Wassers bestimmt. Diese Temperaturzunahme (in Graden ausgedrückt), multiplicirt mit der Wassermasse des Behälters (das Gewicht des verdichteten Dampfes = 1 gesetzt), ist gleich der Flüssigkeitswärme, welche durch Verdichtung des Gases frei wurde, + der Temperaturabnahme, die die verdichtete Materie von ihrem Siedpunct an bis zu der Temperatur, die die Wassermasse am Ende des Versuchs zeigte, erfuhr. —

Persoz (*Chim. molecul.* 250) tröpfelt aus einem Stechheber die bis zum Siedpunct erhitzte Flüssigkeit auf Quecksilber, welches auf ungefähr 40° über deren Siedpunct erhitzt ist, bis es fast bis auf diesen abgekühlt ist, und findet aus der Temperatur des Quecksilbers vor und nach dem Versuche, und aus der Menge des Quecksilbers und der verdampften Materie die latent gewordene Wärme.

Tabelle über die in den Dämpfen enthaltene Flüssigkeitswärme.

Spalte A: Namen der Materie. — B: Ihr specifisches Gewicht im unvergasten Zustande. — C: Die Zahl von Graden Celsius über 0°, welche die bei ihrem Siedpunct vergaste Materie zeigen würde, wenn nicht ein Theil der Wärme als Flüssigkeitswärme latent geworden wäre. — D: Zieht man hiervon diejenige Wärme ab, welche zur Erhitzung der Materie von 0° bis zu ihrem Siedpuncte erforderlich ist, so bleibt die Menge der Flüssigkeitswärme des Gases beim Siedpuncte. — E: Giebt die Zahl von Graden an, um welche die Temperatur von Wasser auf 0° durch diejenige Wärme erhitzt werden würde, die ein gleiches Gewicht vergaste Materie bei ihrem Siedpunct abträte, wenn sie ihren gasförmigen Zustand verlöre und bis auf 0° abgekühlt würde. — F bezeichnet dieselbe Wärme nach Abzug derjenigen, die erforderlich ist, um die Materie von 0° bis an ihren Siedpunct zu erhitzen, und welche man findet durch Multiplication ihrer specifischen Wärme mit der Gradezahl, bei welcher ihr Siedpunct statt findet. Diese Spalte F eignet sich daher zur Vergleichung der Flüssigkeitswärme verschiedener vergaster Materien. Dividirt man die in Spalte E und F befindlichen Zahlen mit der specifischen Wärme der betreffenden Materien, so erhält man die in Spalte C und D befindlichen Zahlen; man würde letztere direct durch den Versuch erhalten, wenn man das Gas der verschiedenen Materien nicht durch Wasser verdichtete, sondern jedesmal durch dieselbe Materie, wie die ist, welche verdichtet werden soll, z. B. Weingeistdampf durch kalten Weingeist u. s. w. — G nennt die Beobachter.

A	B	C	D	E	F	G
Wasser	1,000	670°	570°	670°	570°	Rumford
—	—	650	550	650	550	Clem. Desormes
—	—	637	537	637	537	Ure
—	—	631	531	631	531	Despretz
—	—	624	524	624	524	Watt
Essigsäure	1,007	—	—	—	485	Ure
Wässr. Ammoniak .	0,978	—	—	—	465	Ure
Wässr. Salpetersäure	1,494	—	—	—	295,5	Ure
Weingeist	0,793	410,7	331,9	255,5	207,7	Despretz
—	0,815	—	—	—	240	Gay-Lussac
—	0,825	—	—	—	245,5	Ure
Aether	0,715	210	174,5	109,3	90,8	Despretz
—	unbestimmt	—	—	—	168	Ure
Terpenthinöl, rect. .	0,872	323	166,2	149,2	76,8	Despretz
—	unbestimmt	—	—	—	98,8	Ure
—	unbestimmt	—	—	—	124	Gay-Lussac
Steinöl	unbestimmt	—	—	—	98,8	Ure
Schwefelkohlenstoff	—	—	—	—	80	Despretz

Die zur Gasbildung nöthigen Wärmemengen scheinen ungefähr in einem verkehrten Verhältnisse zu stehen mit der Dichtigkeit des sich bildenden Gases und also auch einigermaafsen mit dem Atomgewichte der Materien; denn durch Multiplication der Flüssigkeitswärme eines Dampfes mit seinem spec. Gewicht erhält man nahestehende Zahlen. Wenn man die latente Wärme, die der Stoff im tropfbaren Zustand enthält, die aber nur beim Wasser bekannt ist, zur übrigen Flüssigkeitswärme rechnete, würde man vielleicht eine bessere Uebereinstimmung erhal-

ten. — Doch entspricht dieses Gesetz noch nicht genau genug dem Resultate der Versuche, um als richtig angenommen werden zu dürfen. Vgl. Th. Saussure (*N. Gehl.* 4, 97; auch *Gilb.* 29, 126); Ure (*Schw.* 28, 360); Despretz (*Ann. Chim. Phys.* 24, 323).

b. Je nach dem Zustande, in welchem sich ein und dasselbe Gas befindet.

Dasselbe Gewicht gesättigten Dampfes irgend einer Materie hält im Ganzen immer dieselbe Menge Wärme, unter welchem Druck er sich auch befinde, seine Elasticität und Temperatur sei welche sie wolle; aber von der darin enthaltenen Wärme ist um so mehr gebunden, unter je niedrigerem Druck der Dampf steht, je kälter er also ist, und um so mehr frei, unter je höherem Druck er steht, je heifser er also ist. Sharpe (*Manch. Mem.* 1813; auch *Ann. Phil.* 19, 302); Clement u. Desormes (*Thénard Traité de Chim. ed.* 4, 1, 81), Pambour (*Institut Nr.* 256).

1 ℔ gesättigter Wasserdampf, seine Temperatur sei, welche sie wolle, bildet mit 5½ ℔ Wasser auf 0°, 6½ ℔ Wasser auf 100°, d. h. der Dampf tritt 550° Wärme ab, um zu Wasser von 100° zu werden. So verhält sich Wasserdampf von 100° C. und einer Spannung = 1 Luftsäule, Wasserdampf von 152° C. und einer Spannung = 4 Luftsäulen, und Wasserdampf von sehr verschiedenen Temperaturen und Elasticitäten. Clement u. Desormes. Der in der Luft bei 0° Temperatur enthaltene Wasserdampf enthält 650° gebundene Wärme. Die Temperatur und Elasticität des Wasserdampfs stehen in einem umgekehrten Verhältnisse zu seinem Volum. In einem Gefäfse, dessen Wandungen weder Wärme zu-, noch ab-zuleiten vermöchten, würde man gesättigten Wasserdampf von 100° durch Erweiterung des Raumes in kalten Wasserdampf von geringer Spannung, und umgekehrt durch Verengerung des Raumes in sehr heifsen Dampf von grofser Spannung verwandeln können, ohne dass sich in letzterem Falle Wasser verdichtet (wofern nicht der Raum zu klein für das Bestehen des Gases wird).

Setzt man die latente Wärme in Wasserdampf von 100° C. = 550° C., und die freie Wärme = 100°, so ist

in Dampf von	freie Wärme	gebundene Wärme	zusammen
0°	0°	650°	
50	50	600	
100	100	550	650
150	150	500	
200	200	450	
250	250	400	u. s. w.

Bei 650° würde gar keine latente Wärme mehr statt finden können; diese Temperatur entspricht wahrscheinlich einem solchen äufsern Drucke, bei welchem die Ausdehnung des Wassers zu Dampf unmöglich ist, und von wo an alle Wärme im freien Zustande im Wasser angehäuft bleibt. Wasserdampf unter 0° würde um so viel Grade latente Wärme mehr enthalten, als sich seine Temperatur unter 0 befindet; z. B. Dampf bei − 20° C. würde 670° latente Wärme enthalten.

D. Zersetzungen der Gase.

a. Verdichtung durch äufsern Druck und Erkältung.

Da nach Obigem jedes Gas einen gröfsern Raum einnimmt, als die tropfbar-flüssige oder feste Materie, aus welcher es entstanden ist, so muss es, wenn man den Raum,

in welchem es enthalten ist, immer mehr verengert, seine Gasform verlieren und dabei die Flüssigkeitswärme wieder frei werden lassen. — Könnte man die Wandungen des Gefäfses von aufsen genau in demselben Verhältnisse erhitzen, als das Gas beim Zusammenpressen heifser wird; oder, was dasselbe ist, könnte man die Zusammendrückung in einem für Wärme undurchdringlichen Gefäfse vornehmen, so würde die Verdichtung erst bei einem bedeutenden äufsern Drucke erfolgen, durch welchen eine die Gasform nicht mehr zulassende Einengung hervorgebracht wird. Da aber im gewöhnlichen Falle die Wandungen des Gefäfses ihre vorige Temperatur behalten, und daher dem Gase, dessen Temperatur durch die Zusammenpressung erhöht wird den Ueberschuss der Wärme entziehen, so erfolgt die Verdichtung der Gase schon durch einen viel geringern Druck. Die durch die Gefäfswandungen abgekühlten und damit minder elastisch gewordenen Gastheilchen werden durch die übrigen zusammengedrückt, und je nach der Einengung des Raums bleibt entweder gar kein Gas übrig, oder eine gewisse Menge von der der Temperatur entsprechenden Dichtigkeit und Elasticität.

Da, wie es scheint, wenn kein äufserer Druck oder vielleicht in einigen Fällen Cohäsion ein Hinderniss in den Weg legt, die Materien bei der niedrigsten bekannten Temperatur sich mit Wärme zu Gas verbinden, so ist man wahrscheinlich nicht im Stande, durch blofse Erkältung ein Gas zu verdichten. Die meisten Verdichtungen der Gase erfolgen demzufolge durch die vereinte Wirkung des äufsern Drucks und der Erkältung. — Je geringer die Affinität des wägbaren Stoffs zur Wärme, oder mit andern Worten, je geringer die Elasticität seines Gases bei derselben Temperatur, desto geringerer äufserer Druck und Erkältung ist zur Aufhebung der Gasgestalt erforderlich. So wird Wasserdampf bei 100° C., wo seine Elasticität = 0,76 Meter Quecksilbersäule ist, durch einen Druck, der etwas mehr als 0,76 Meter beträgt, und bei 0°, wo seine Elasticität nur = 0,00476 M. ist, durch einen diese Kraft um ein Geringes überwiegenden Druck verdichtet.

Fast alle permanentere Gase lassen sich durch Druck und Erkältung zu einer tropfbaren Flüssigkeit verdichten. Schon früher hatten Monge u. Clouet das schwefligsaure, Guyton Morveau das Ammoniak-, und Stromeyer das Arsenikwasserstoff-Gas durch Erkältung in den tropfbaren Zustand übergeführt, doch wurden diese Thatsachen übersehen und zum Theil der Gegenwart von etwas Wasser zugeschrieben, bis Faraday (*Phil. Transact.* 1823, 160 u. 189; auch *Kastn. Arch.* 1, 97) zum Theil in Verbindung mit H. Davy, die Verdichtung sehr vieler Gase kennen lehrte.

Faraday verfährt meistens auf folgende Weise. Er bringt in den kürzern und verschlossenen Schenkel einer starken unter einem Winkel gebogenen Glasröhre die zur Entwicklung eines Gases erforderliche Flüssigkeit, schiebt darüber etwas zusammengewickelte Platinfolie, füllt den längeren Schenkel mit der festen Materie aus, aus welcher die Flüssigkeit das Gas zu entwickeln hat, schmelzt ihn zu, stellt den kürzeren Schenkel in die Höhe, so dass die Flüssigkeit zum festen Körper gelangt und hieraus Gas entwickelt, und taucht ihn nach 1 bis 2 Tagen in eine Kältemischung, während nöthigenfalls der längere Schenkel in warmem Wasser erwärmt wird, wo sich das tropfbar gemachte Gas im kürzeren Schenkel sammelt. Bei Kohlensäure dient: Vitriolöl und kohlensaures Ammoniak; bei Hydrothion: concentrirte Salzsäure und Schwefeleisen; bei Chloroxyd: Vitriolöl und chlorsaures Kali; bei Salzsäure: Vitriolöl und Salmiak. In Fällen, wo erst beim Erhitzen die Gas-

entwicklung erfolgt, füllt FARADAY den längeren Schenkel mit diesen Ingredienzien, so für schweflige Säure: mit Quecksilber und Vitriolöl; für Cyan: mit Cyanquecksilber; für Ammoniak: mit Chlorsilber-Ammoniak; für Chlor: mit Chlorhydrat. Sauerstoff-, Wasserstoff-, Stick-, Stickoxyd-, Phosphorwasserstoff- und Fluorsilicium-Gas vermochte FARADAY nicht zu verdichten. — NIEMANN (*Br. Arch.* 36, 175) bringt in den verschlossenen 8 bis 10 Zoll langen Theil des Glasrohres die Ingredienzien, biegt es dicht darüber unter einen spitzen Winkel, und kühlt den leeren nur 2 bis 3 Zoll langen Schenkel durch Schnee oder kaltes Wasser ab, während der andere durch die Sonne oder Wasser von 30 bis 38° erwärmt wird. Die Röhre muss sehr stark sein, darf nicht hart angestofsen, oder mit Sand berührt werden; so lange sich noch Gas entwickelt, ist die Gefahr des Platzens im Zunehmen. Das Platzen erfolgt mit heftigem Knall, oft unter Zerschmetterung der Röhre in unzählige Stücke. NIEMANN. Daher Handschuhe und Maske mit dicken Gläsern vor den Augen.

BUSSY bewirkte die Verdichtung des Chlor-, Cyan- und Ammoniak-Gases bei wenig verstärktem äufsern Drucke, indem er diese Gase durch eine mit Quecksilber gesperrte Röhre leitete, eine Erweiterung derselben mit Baumwolle umgab, diese mit tropfbarer schwefliger Säure befeuchtete, und auf diese einen Luftstrom richtete (S. 244). — Auch in einer Kältemischung mit salzsaurem Kalk lassen sich diese Gase verdichten. — Ein Rohr, in welches man starre Kohlensäure eingeschmolzen hat, hält in der Wärme blofs Gas, in der Kälte auch tropfbare Kohlensäure. MITCHELL.

Man kann eine jede tropfbare Flüssigkeit als ein comprimirtes Gas betrachten, welches durch den Druck verhindert ist, sich gasförmig auszudehnen, welches aber noch einen Theil der Flüssigkeitswärme, der wahrscheinlich in einem einfachen Verhältnisse zu der ganzen Flüssigkeitswärme des Gases steht, gebunden zurückhält. In einem unendlich grofsen leeren Raume würde jeder feste Körper bei jeder Temperatur sich in Gas verwandeln, ohne zu schmelzen; ist jedoch der leere Raum beschränkt, so füllt er sich mit dem gebildeten Gas, und durch dieses wird der übrige feste Körper comprimirt und der Schmelzung fähig.

Bei jeder Zersetzung eines Gases durch Erkältung oder Druck entsteht ein *Nebel*. Dieser ist ein Gemeng des nicht verdichteten Gases mit den sehr feinen tropfbar-flüssigen oder festen Theilen, welche sich aus dem Gase abschieden, und die durch verschiedene Brechung des Lichts oder durch Undurchsichtigkeit eine Trübung veranlassen. Sind diese Theile fest, so wird der Nebel zum Theil auch *Rauch* genannt.

Auf der Verdichtung des in der Luft enthaltenen Wasserdampfs durch Erkältung beruht DANIELL's *Schwefeläther-Hygrometer* (*Gilb.* 65, 169 u. 403), durch DÖBEREINER u. KÖRNER (*Gilb.* 70, 135 u. 139) vereinfacht und durch ADIE (*N. Ed. J. of Sc.* 1, 60; Ausz. *Schw.* 56, 459) verbessert.

Auf die Verwandlung einer Materie in Gas, und Verdichtung derselben an einem andern Orte durch Erkältung gründet sich die *Sublimation* und die *Destillation* oder das *Ueberziehen*. Bei beiden Operationen hat man meistens die Absicht, eine leichter verdampfbare Materie von einer minder flüchtigen zu scheiden. Man veranlasst die Verdampfung der erstern, während die letztere, als *Rückstand von der Destillation* oder *Sublimation*, oder sogenanntes *Caput mortuum*, oder, wenn es flüssig ist, als *Phlegma* u. s. w. der ältern Chemiker zurückbleibt. Wird der in einen kältern Theil des Apparats geleitete Dampf durch Erkältung in eine feste Materie verwandelt, so heifst die Operation eine Sublimation; wird er tropfbar-flüssig, so ist es eine Destillation. Bei beiden Operationen befindet sich der zu verdampfende Körper in einer *Blase*, einem *Kolben*, oder einer *Retorte*. Auf der Blase oder dem Kolben befindet sich ein *Helm*, und dieser ist bei der Destillation oft noch mit einer *Kühlröhre* verbunden, welche in die *Vorlage* leitet; bei der Retorte begiebt

sich der Dampf durch den Hals in die kalt gehaltene Vorlage, wo er sich verdichtet. Oefters bringt man zwischen Retortenhals und Vorlage noch eine in der Mitte bauchige weite Röhre, den *Vorstofs*, an. — Man kann auch die Dämpfe aus dem Helm, der Retorte oder dem Kolben durch eine lange Glas- oder Metall-Röhre leiten, in welcher die Dämpfe entweder mittelst des, von LIEBIG mit Recht empfohlenen, WEIGEL'schen *Kühlapparats* (*Taschenb.* 1794, 129), dadurch abgekühlt werden, dass man die Röhre mit einem Blechcylinder umgiebt, durch welchen kaltes Wasser in einer von der des Dampfes entgegengesetzten Richtung zu und ab-fliefst, oder dadurch, dass man die Röhre mit Fliefspapier oder Leinwand einfach umwickelt, und dieses durch auftröpfelndes Wasser beständig feucht erhält.

Der zu einem festen Körper verdichtete Dampf ist das *Sublimat*, der zu einer tropfbaren Flüssigkeit verdichtete das *Destillat*. Sucht man letzteres durch nochmalige Destillation noch mehr vom minder flüchtigen Stoffe zu reinigen, so ist dieses eine *Rectification*; unter *Cohobation* versteht man die Destillation des Destillats, welches man auf die zurückgebliebene oder auf frische Materie zurückgegossen hat.

Da im luftleeren Raume die Gasbildung sehr rasch erfolgt, auch bei niedriger Temperatur, so geht die Destillation, wenn der Apparat luftleer ist, sehr schnell und bei niedriger Temperatur vor sich, sobald nur die Vorlage relativ kälter ist. Bei lufterfülltem Apparate muss dagegen die Materie bis zum Siedpuncte erhitzt werden, wenn die Destillation nicht sehr langsam erfolgen soll. Uebrigens ergiebt sich aus dem S. 253 Gesagten, dass gleichviel Wärme zur Dampfbildung verbraucht wird, dieselbe erfolge im luftleeren oder im lufterfüllten Raume, und bei welcher Temperatur sie wolle.

Will man Flüssigkeiten, wie Aether, längere Zeit mit einem andern Stoff bis zum Kochen erhitzen, ohne dass etwas von ihnen verloren geht, so befestigt man auf dem Kolben eine an beiden Enden offene Glasröhre, welche man mittelst des WEIGEL'schen Abkühlungsapparats mit kaltem Wasser abkühlt, oder auch nur mit feucht gehaltenem Papier umgiebt, so dass sich die in der Röhre aufsteigenden Dämpfe verdichten, und in den Kolben zurückfliefsen. Apparat von MOHR (*Ann. Pharm.* 18, 232), von CORRIOL u. BERTHEMOT (*J. Pharm.* 18, 112).

b. Verdichtung durch die Affinität wägbarer Stoffe zur wägbaren Grundlage des Gases.

Hat irgend ein wägbarer Stoff, er besitze eine feste, tropfbar-flüssige oder Gas-Gestalt, zu dem in einem Gase enthaltenen bei der gegebenen Temperatur eine gröfsere Affinität, als die Wärme, und kann sich diese gröfsere Affinität äufsern (S. 36 - 38), so vereinigen sich diese beiden wägbaren Stoffe, und die Flüssigkeitswärme des Gases oder beider Gase wird in dem Falle frei, wenn die neue Verbindung nicht wieder gasförmig ist.

Hierher gehört die Verdichtung des Sauerstoffgases durch die Verbindung des Sauerstoffs mit Wasserstoff, Boron, Phosphor, Selen und Metallen; die des Chlorgases durch Phosphor, Selen, Iod und Metalle; die der sauren Gasarten durch Ammoniakgas und viele andere Salzbasen; die sämmtlicher Gase durch Wasser, Weingeist und andere Flüssigkeiten; die des Wasserdampfs durch Säuren, Salzbasen, Salze und andere Körper; die des Weingeist- und Aether-Dampfes durch Wasser, Vitriolöl, fettes Oel oder Campher u. s. w.

Leitet man Wasserdampf von 100° zu gepulverten Salzen, Citronensäure, Kalihydrat oder Zucker, so absorbiren diese einen Theil des Wassers, und bilden eine Auflösung, deren Temperatur mehrere Grade über 100 beträgt, und sich ziemlich derjenigen Temperatur nähert, bei welcher die Auflösungen dieser Substanzen in Wasser zum Sieden kommen (S. 239). So erhöht auch Weingeistdampf von 83,3° die Temperatur des Chlorcalciums auf 99°. FARADAY (*Ann. Chim. Phys.* 20, 320). Wässrige Lösungen von Säuren und Salzen, neben Wasser in einem lufthaltenden Gefäfse bei gewöhnlicher Temperatur eingeschlossen, absorbiren um so mehr Wasserdampf, je höher ihr Siedpunct liegt; Lösungen verschiedener Stoffe verschlucken, wenn sie einerlei Siedpunct haben, auch oft einerlei Wassermenge. GRAHAM (*Edind. J. of Sc.* 8, 326).

Evaporations-Glocke von BONSDORFF (*Pogg.* 15, 604). Man stellt auf eine grofse Glasplatte eine Schale mit Vitriolöl, stellt in diese ein oder mehrere Kelchgläser, auf deren aus dem Vitriolöl ragenden Theil die Schalen mit der Flüssigkeit gesetzt werden, deren Abdampfung man bezweckt. Hierüber wird eine Glasglocke gestülpt und mit Talg an der Glasplatte verschmiert. So erfolgt die Verdunstung allmälig bei gewöhnlicher Temperatur und gewöhnlichem Luftdruck.

Auf die verschieden starke Erhitzung eines in Vitriolöl getauchten, dann der Luft dargebotenen Thermometers durch die verschieden grofse Menge von sich verdichtendem Wasserdampf gründet sich das Hygrometer von DE LA RIVE (*Bibl. univ.* 28 285); jedoch hat nach GAY-LUSSAC (*Ann. Chim. Phys.* 30, 89) auch die Dichtigkeit der Luft auf die Temperaturerhöhung Einfluss.

WOULFE'scher Apparat. Um Gase an tropfbare Flüssigkeiten zu binden, leitet man sie aus dem Kolben oder der Retorte, in welcher sie entwickelt werden, mittelst 2fach gebogener Röhren, *Schenkelröhren*, durch mehrere Flaschen, *Woulfesche Flaschen*, welche mit 2 oder 3 Oeffnungen versehen sind. Die darin enthaltene tropfbare Flüssigkeit verschluckt das in einzelnen Blasen eintretende Gas. Um das Zurücksteigen der Flüssigkeit zu verhüten, setzt man entweder in die dritte Oeffnung eine an beiden Enden offene, in die Flüssigkeit tauchende, Röhre; oder man bringt statt einer einfachen Schenkelröhre die *Weltersche Sicherheitsröhre* an, d. h. eine, mit einem Wasserventil versehene, Schenkelröhre.

Stufen der Glühhitze nach POUILLET.

525°: anfangendes Glühen; — 700°: Dunkelroth; — 800°: anfangendes Kirschroth; — 900°: stärkeres Kirschroth; — 1000°: völliges Kirschroth; — 1100°: dunkel Gelbroth; — 1200°: helles Glühen; — 1300°: Weifsglühen; — 1400°: starkes Weifsglühen; — 15 bis 1600°: blendendes Weifsglühen.

Schmelzpuncte.

	Cels.		Cels.
Kohlensäure	— 65°	Phosphor	+ 45°
Schwefeläther	— 44	Kalium	+ 58
Quecksilber	— 40,5	Wachs	+ 67
Vitriolöl	— 25	Natrium	+ 90
Brom	— 20	Iod	+ 107
Blausäure	— 15	Schwefel	+ 109
Wasser	0	Campher	+ 175

	Guyton-Morveau (*Ann. Chim.* 90, 236).		Wedgwood u. Dalton (*N. Syst.* 1, 54).		Daniell		Schwarz	Rudberg
	Cels.	Wedg.*)	Cels.	Wedg.	Cels.	Dan.**)	Cels.	Cels.
Wismuth	247	—	247	—	239	66	260	264
Zinn	267	—	246	—	227	63	220	228
Blei	312	—	322	—	321	87	340	325
Zink	374	3	371	—	342	94	500	
Antimon	513	7	432	—			620	
Messing	—	—	—	—	1021	267	Pouillet	Prinsep
Silber	1034	22	—	28	1223	319	1000	999
Kupfer	1207	27	—	27	1398	364		
Gold	1381	32	—	32	1421	370	1200	
Kobalt	—	—	—	130				
Weifses Gusseis.	—	—	—	—	—	—	1100	
Graues —	4783	130	—	—	1915	497	1210	
Stahl	—	—	—	—			1350	
Mangan	5825	160	—	160				
Stabeisen	6346	175					1550	
Nickel, Platin, Iridium, Rhodium, Quarz	über	175						

*) Grade des Wedgwood'schen Pyrometers S. 211.
**) Grade des Daniell'schen Pyrometers S. 210.

Siedpuncte.

Schweflige Säure	— 10°	Wasser	+ 100°
Salznaphtha	+ 12	Terpenthinöl	157
Salpeternaphtha	21	Iod	180
Blausäure	26,5	Campher	284
Schwefeläther	35,66	Vitriolöl	288
Schwefelkohlenstoff	46,6	Phosphor	250
Brom	47	Schwefel	293
Weingeist	78,41	Quecksilber	356
Steinöl	85,5	Selen, beinahe	700

II. Entwicklung und Verschluckung von Wärme.

1. Durch chemische Aenderung der wägbaren Stoffe veranlasst.

A. Durch Aenderung des Aggregatzustandes.

Wie bei jedem Uebergange eines festen Stoffes in den tropfbar-flüssigen Zustand und eines festen oder tropfbar-flüssigen Stoffes in den gasförmigen Zustand Wärme verschwindet, und bei der Zurückführung dieser Stoffe in ihre frühere Form wieder Wärme frei wird, ist so eben gezeigt worden.

B. Durch Verbindungen der wägbaren Stoffe unter einander und Aufhebung dieser Verbindungen.

Bei jeder mit oder ohne Abtrennung statt findenden Verbindung wägbarer Stoffe wird bald Wärme entwickelt, bald verschluckt.

Die beträchtlichsten *Wärmeentwicklungen* zeigen sich in Gesellschaft der S. 172 u. 173 angeführten Lichtentwicklungen, also namentlich bei Verbindung des Sauerstoffs und Chlors mit Metallen und anderen brennbaren Körpern, des Broms, Iods, Schwefels und Phosphors mit mehreren Metallen; ferner bei Verbindung stärkerer Säuren mit stärkeren salzfähigen Grundlagen, und bei Verbindung stärkerer Säuren und stärkerer salzfähiger Grundlagen mit Wasser, kurz da, wo die Verbindung durch eine gröfsere Affinität hervorgebracht wird, und wo die Körper eine entgegengesetztere chemische Natur haben.

Zur Messung der Wärmemenge, welche bei den Verbrennungen frei wird, lässt man dieselben in einem mit Eis oder Wasser umgebenen Raum vor sich gehen, und bestimmt die Menge des geschmolzenen Eises oder die Temperaturerhöhung einer bestimmten Menge Wasser.

Auf der folgenden Tabelle giebt Spalte A den brennbaren Stoff an; — B sein Zeichen oder seine Formel; — C die Formel der bei der Verbrennung entstehenden Verbindung; — D giebt an, wieviel Theile Wasser durch die bei der Verbrennung von 1 Theil brennbarem Stoff entwickelte Wärme um 1° erhitzt werden, oder um wie viel Grad 1 Theil Wasser erhitzt werden würde; — E nennt den Beobachter; — F giebt an, wieviel Theile Wasser um 1° erhitzt werden, wenn sich 1 Theil Sauerstoff mit dem genannten brennbaren Stoffe vereinigt. — Will man wissen, wieviel Wärmeeinheiten 1 Atom des brennbaren Stoffs bei der Verbrennung entwickelt, so hat man die Zahl der Spalte D mit dem Atomgewicht des brennbaren Stoffes zu multipliciren; ebenso erhält man durch Multiplication der in der Spalte F befindlichen Zahlen mit 8 die Wärmemenge, welche 1 Atom Sauerstoff bei seiner Verbindung mit den verschiedenen brennbaren Stoffen entwickelt.

Cr bedeudet: Crawford; — Da: Dalton; — Dg: Dulong; — Dz: Despretz; — Hs: Hess; — Lv: Lavoisier; — Rf: Rumford. Bei zwei Angaben desselben Beobachters ist die erste mit ¹, die zweite mit ² bezeichnet.

A	B	C	D	E	F
Wasserstoff	H	HO	20624	Dz²	2578
			21375	Lv	2672
			23640	Dz¹	2955
			24000	Da	3000
			34743	Dg	4343
			34792	Hs	4349
			36000	Cr	4500
Kohle	C	CO^2	3000	Da	1125
			5175	Cr	1941
			5325	Rf	1997
			7012	CD	2629
			7167	Dg	2688
			7237	Lv	2714
			7815	Dz¹	2931
			7912	Dz²	2967

A	B	C	D	E	F
Kohlenoxyd	CO	CO^2	1875	Da	3031
			2634	Dg	4609
Phosphor	P	PO^5	4500	Da	3532
			7500	Lv	5696
Schwefel	S	SO^2	1500	Da	1500
			2571	Hs	2571
			2601	Dg	2601
Antimon	Sb	SbO^4	961	—	3875
Zink	Zn	ZnO	1314	—	5290
Zinn	Sn	SnO^2	1233	—	4545
Zinnoxydul	SnO	SnO^2	534	—	4473
Eisen	Fe	Fe^3O^4	1702	—	4340
			2088	Dz	5325
Kobalt	Co	CoO	1080	Dg	3995
Nickel	Ni	NiO	1006	—	3723
Kupfer	Cu	CuO	632	—	2512
Kupferoxydul	Cu^2O	$2CuO$	244	—	2185
Cyan	C^2N	$2CO^2, N$	5195	—	4241
Sumpfgas	CH^2	$CO^2, 2HO$	6375	Da	1594
			13185	Dg	3296
Oelbildendes Gas	CH	CO^2, HO	6600	Da	1925
			12030	Dg	3508
Weingeist	$C^4H^6O^2$	$4CO^2, 6HO$	4350	Da	2084
			6750	Rf	3234
			6909	Dg	3311
Aether	C^4H^5O	$4CO^2, 5HO$	4650	Da	1792
			8025	Rf	2093
			9431	Dg	3634
Steinöl	CH	CO^2, HO	7335	Rf	2139
Terpenthinöl	C^5H^4	$5CO^2, 4HO$	4500	Da	1339
Campher	$C^{10}H^8O$	$10CO^2, 8HO$	5250	—	1847
Baumöl			6675	Cr	
			7800	Da	
			9045	Rf	
			9862	Dg	
			11100	Lv	
Rüböl	—	— —	9300	Rf	
Talg			7800	Da	
			8370	Rf	
Wachs	—	— —	7275	Cr	
			7800	Da	
			9472	Rf	
			9975	Lv	
Federharz	—	— —	2105	Da	
Eichenholz			2970	Rf	
Lindenholz			3480	—	
Steinkohle		4575 bis	5625	—	
Torf		1200 bis	1725	—	

Zwischen den Wärmemengen des Eichen- und Linden-Holzes liegen die der übrigen Holzarten. Rumford. Das Weitere hierüber s. bei *Holzfaser*. — 1 Theil Sauerstoff liefert mit Phosphor, Zink oder Zinn ungefähr 5325 Wärmeeinheiten, also so viel, wie mit Eisen, und $1\frac{1}{2}$ mal so viel, als mit Kohle. — Die Kohle liefert bei ihrer Verbrennung gleich viel Wärme, unter welchem Druck sich auch das Sauerstoffgas befinde. Da hierbei jedesmal ein gleiches Volum kohlensaures Gas entsteht, so müssen Sauerstoff- und kohlensaures Gas dieselbe absolute Menge von

Wärme enthalten. Beim Verbrennen von Metallen dagegen, wo das Sauerstoffgas verdichtet wird, muss die Wärme um so mehr betragen, unter einem je geringeren Druck das Sauerstoffgas steht. DESPRETZ (*Ann. Chim. Phys* 37, 180 u. 182; auch *Pogg.* 12, 519 u. 520). — DULONG's Bestimmung der Wärmemenge beim Verbrennen des Kohlenoxyds ist ohne Zweifel viel zu hoch; wäre sie richtig, so müsste, was höchst unwahrscheinlich ist, der Kohlenstoff bei der Verbindung mit dem ersten Atom Sauerstoff viel weniger Wärme entwickeln, als mit dem zweiten.

Nach DAVY's ungefähren Versuchen (*Schw.* 20, 143) soll dagegen eine gewisse Menge Sauerstoff, welche bei ihrer Verbindung mit Kohlenoxydgas eine Wärme gleich 1 entwickelt, mit Hydrothion-Gas 1,12, mit ölerzeugendem Gas 1,6 und mit Wasserstoffgas 4,3 Wärme entwickeln. Jedenfalls ist das von WELTER (*Ann. Chim. Phys.* 19, 425; 27, 223) ausgesprochene Gesetz, nach welchem dieselbe Menge Sauerstoff gleichviel Wärme entwickeln soll, er verbinde sich mit dieser oder jener brennbaren Substanz, noch sehr zweifelhaft. Eher möchte aus der Vergleichung der Zahlen in Spalte F hervorgehen, dass der Sauerstoff um so mehr Wärme entwickelt, je gröfser seine Affinität zum brennbaren Stoffe.

Wärmeentwicklung bei der Verbindung zusammengesetzter Stoffe, nach HESS. Die Stoffe sind hier nach ihrem Atomgewicht verglichen; wenn es heifst, dass 1 Atom Schwefelsäure bei seiner Verbindung mit überschüssigem Wasser 20202 Wärmeeinheiten giebt, so ist hierunter zu verstehen, dass 40 Theile Schwefelsäure (= 1 Atom) hierbei so viel Wärme entwickeln, dass hierdurch 20202 Th. Wasser um 1° oder 1 Th. Wasser um 20202° erhitzt werden würde.

Verbindet man 1 At. wasserfreie *Schwefelsäure* erst mit 1 At. Wasser, dann mit noch 1 u. s. f., so ergeben sich folgende Wärmemengen:

	Wärme-Einheiten	Also mit überschüssigem Wasser
SO^3 gibt mit HO :	12432 = 8 . 1554	20202 = 13 . 1554
HO, SO^3 — — HO :	3108 = 2 . 1554	7770 = 5 . 1554
2HO, SO^3 — — HO :	1554 = 1 . 1554	4662 = 3 . 1554
3HO, SO^3 — — 3HO :	1554 = 1 . 1554	3108 = 2 . 1554
6HO, SO^3 — — x*)HO :	1554 = 1 . 1554	1554 = 1 . 1554
	20202 = 13 . 1554	

Nennt man die 1554 Wärmeeinheiten Ein Wärmeäquivalent, so entwickelt hiernach die Schwefelsäure mit Wasser 13 solche Aequivalente, und zwar 8 bei der Verbindung mit dem ersten Atom Wasser, 2 mit dem zweiten u. s. f.

1 Atom Salzsäure (= 36,4 Th.), als wässrige Salzsäure von 1,125 spec. Gewicht (in welchem Zustande sie schon mit 12 At. Wasser verbunden ist), mit überschüssigem Wasser gemischt, entwickelt 3233 Wärmeeinheiten.

1 Atom Salpetersäure (54 Th.) entwickelt je nach der Menge von Wasser, welche sie bereits gebunden enthält:

	Wärme-Einheiten	Also mit überschüssigem Wasser
HO, NO^5 mit HO :	1554 = 1 . 1554	7770 = 5 . 1554
2HO, NO^5 — HO :	1554 = 1 . 1554	6216 = 4 . 1554
3HO, NO^5 — 2HO :	1554 = 1 . 1554	4662 = 3 . 1554
5HO, NO^5 — HO :	777 = ½ . 1554	3108 = 2 . 1554
6HO, NO^5 — 2HO :	777 = ½ . 1554	2331 = 1½ . 1554
8HO, NO^5 — xHO :	1554 = 1 . 1554	1554 = 1 . 1554
	7770 = 5 . 1554	

*) d. h. mit einer solchen Wassermenge, dass ein weiterer Wasserzusatz keine Wärmeentwicklung mehr hervorbringt.

HO, NO^5 entwickelt also mit Wasser im Ganzen so viel Wärme, wie HO, SO^3, und das Wärmeäquivalent ist dasselbe; nur im Einzelnen zeigen sich Verschiedenheiten.

1 Atom gut geschmolzenes Kalihydrat (47,2 Theile Kali + 9 Theile Wasser) gibt mit überschüssigem Wasser 12920 Wärmeeinheiten. — 1 Atom gebrannter Kalk (28,5 Th.) gibt 6520.

Mit überschüssigem verdünnten Ammoniak, Kali oder Natron oder mit durch überschüssiges Wasser gelöschtem Kalk gibt 1 At. Schwefelsäure je nach der Menge Wasser, die sie bereits gebunden enthält, folgende Wärmeeinheiten:

	Ammoniak	Kali	Natron	Kalk
HO, SO^3 :	23840	23888	24348	25640
$2HO, SO^3$:	20756	21080		22584
$3HO, SO^3$:	19220	19320		
$6HO, SO^3$:	17848	17720	17896	19568

Je mehr Wärme also die Schwefelsäure durch Aufnahme einer gröfseren Zahl von Wasseratomen schon entwickelt hat, um so viel weniger entwickelt sie bei der Sättigung mit Ammoniak. Rechnet man zu den 23840 Wärmeeinheiten, welche HO, SO^3 mit dem Ammoniak gibt, noch die 12432, welche SO^3 mit HO gibt, so erhält man 36272 als die Summe der Wärmeeinheiten, welche bei der Sättigung von 1 At. wasserfreier Schwefelsäure mit wässrigem Ammoniak frei werden würde. Zieht man von der Wärme, welche HO, SO^3 mit wässrigem Ammoniak entwickelt, diejenige ab, welche sie blofs mit Wasser entwickeln würde, so bleibt (23840 — 7770) die Wärme, welche durch weiteren Zutritt des Ammoniaks frei wird = 16070. Eben so bei den übrigen Alkalien. 1 At. Schwefelsäure entwickelt hiernach gleichviel Wärme, es verbinde sich mit Ammoniak, Kali oder Natron; die stärkere Wärmeentwicklung beim Kalk ist vielleicht davon abzuleiten, dass der sich bildende schwefelsaure Kalk Wasser bindet. 1 Atom trockner schwefelsaurer Kalk, in Wasser gebracht, entwickelt 1680 Wärmeeinheiten; zieht man diese von 25640 ab, so bleiben 23960, also so viel, wie bei den übrigen Alkalien.

1 Atom wässrige Salzsäure von 1,125 spec. Gewicht (12 At. Wasser haltend, $12HO, HCl$ = 144,4 Th.) entwickelt mit verdünntem Ammoniak 14764, mit verdünntem Kali 14476, mit verdünntem Natron 14720, mit gebranntem Kalk und Wasser 24110 und mit zuvor durch Wasser gelöschtem Kalk (weil hierbei nach dem Obigen 6520 Wärmeeinheiten entwickelt werden) 17588 Wärmeeinheiten. 14764 (Wärme mit Ammoniak und Wasser) — 3233 (Wärme mit blofsem Wasser) = 11531 (Wärme durch das weitere Hinzutreten des Ammoniaks.

1 Atom Salpetersäure, 8 At. Wasser haltend ($8HO, NO^5$ = 126 Th.) gibt mit verdünntem Ammoniak 16172, mit verdünntem Kali 16378, mit verdünntem Natron 16402 und mit gelöschtem Kalk 18048 Wärmeeinheiten. 16172 (Wärme mit Ammoniak und Wasser) — 1554 (Wärme mit blofsem Wasser) = 14618 (Wärme beim weiteren Hinzutritt des Ammoniaks).

Während Ammoniak, Kali und Natron mit Schwefelsäure gleich viel Wärme geben, desgl. mit Salzsäure und mit Salpetersäure, so gibt Kalk mehr, was Hess daraus erklärt, dass das Kalksalz auch im gelösten Zustande Krystallwasser gebunden enthalte (dann müsste man dieses aber auch beim schwefelsauren Natron annehmen; der Unterschied liegt wohl darin, dass erstere 3 Alkalien der Verbindung mit überschüssigem Wasser, womit sie bereits viel Wärme entwickeln, fähig sind, der gelöschte Kalk aber nur 1 Atom Wasser aufgenommen hat.

1 Atom Chlorcalcium (55,9 Th.) gibt mit überschüssigem Wasser 9456 Wärmeeinheiten; da jedoch 1 At. krystallisirtes gewässertes Chlorcalcium ($CaCl, 6HO$, = 109,9 Th.) beim Auflösen in Wasser 1344 Wärmeeinheiten verschwinden macht, so beträgt die eigentliche Wärmeentwicklung (9456 + 1346) = 10802. So weit Hess.

Die bei diesen Verbindungen, deren einige als Verbrennungen unterschieden werden, entbundene Wärme kann aus 4 Quellen herrühren:

a. Daher, dass die Wärmecapacität der Verbindung geringer ist, als das Mittel der Wärmecapacität der sich verbindenden Stoffe. Crawford. In den meisten Fällen jedoch behalten die Atome der einfachen Stoffe in den Verbindungen ihre frühere Wärmecapacität (S. 220 bis 223), in andern Fällen nimmt diese dagegen sogar in den Verbindungen zu und es müsste bei ihrer Bildung Kälte entstehen, wenn nicht zugleich durch eine andere Ursache Wärme entwickelt würde.

So verbindet sich 1 ℔ Wasserstoffgas von 3,293 specifischer Wärme unter der gröfsten Wärmeentwicklung mit 8 ℔ Sauerstoffgas von 0,236 specifischer Wärme zu 9 ℔ Wasser von 1,000 specifischer Wärme, während die Rechnung $\left(\frac{3,293 + 8 \cdot 0,236}{9}\right)$ 0,576 als Mittel der beiden Capacitäten gibt. Hätte also das Wasser die Capacität von 0,576, so würde die in dem Sauerstoffgas und Wasserstoffgas vorhanden gewesene freie Wärme gerade hinreichen, um das gebildete Wasser auf dieselbe Temperatur zu bringen, auf welcher sich die beiden Gase befanden; da hingegen die wirkliche Capacität des Wassers 1,000 beträgt, so ist die freie Wärme der Gase hierzu lange nicht hinreichend; und, wenn nicht durch andere Ursachen bei der Verbindung des Sauerstoffs mit dem Wasserstoff Wärme entwickelt worden wäre, so müsste das erzeugte Wasser bei weitem kälter sein, als die beiden Gase vor ihrer Verbindung waren.

b. Die entwickelte Wärme kann ausgeschiedene Flüssigkeitswärme sein, wenn bei der Verbindung elastisch-flüssige oder liquide Körper in den liquiden oder festen Zustand übergehen. Doch lassen sich hieraus die bei Verbrennungen und anderen Verbindungen stattfindenden lebhafteren Wärmeentwicklungen keineswegs genügend erklären; denn die Flüssigkeitswärme der Gasarten und liquiden Körper ist im Verhältniss zu solchen Wärmeentwicklungen gering anzuschlagen; auch findet in sehr vielen Fällen während der Verbindung durchaus keine Verdichtung statt; z. B. beim Verbrennen der Kohle, des Schwefels in Sauerstoffgas, des Wasserstoffgases in Chlorgas; oder es entstehen sogar unter grofser Wärmeerzeugung aus festen Körpern gasige Producte, z. B. beim Verpuffen von Salpeter mit Kohle u. s. w.

c. Die ausgeschiedene Wärme könnte eine von der Flüssigkeitswärme verschiedene, keinen besondern Aggregationszustand veranlassende, noch inniger chemisch gebundene Wärme sein, welche frei wird, wenn der wägbare Stoff mit einem andern in Verbindung tritt.

d. Die Wärme wird erst zusammengesetzt aus der positiven Elektricität des einen und der negativen des andern Körpers.

Entweder muss man die unter c oder die unter d angeführte Ursache annehmen, oder beide zugleich, um sich die bei Verbindungen wägbarer Stoffe stattfindende Wärmeentwicklung erklären zu können. Vgl. das beim Sauerstoff über die Verbrennungstheorie Gesagte.

Kälteerzeugungen finden 1. vorzüglich bei einigen von denjenigen chemischen Verbindungen statt, bei welchen feste Stoffe in den tropfbar-flüssigen Zustand übergehen, und welche zugleich durch schwache Affinitäten hervorgebracht werden, wo die bei der Verbindung vielleicht frei werdende Wärme lange nicht hinreichend ist. um den aufzulösenden Körper flüssig zu machen, also noch mehr Wärme als Flüssigkeitswärme verschluckt und latent werden muss; z. B. beim Auflösen verschiedener Salze in Wasser und in verdünnten Säuren, und vorzüglich beim Zusammenbringen dieser Salze, einiger Säuren, des krystallisirten Kalis oder des Weingeistes, mit Eis oder Schnee, während dieselben Säuren mit Wasser Erhitzung bewirken. *Kältemischungen.*

Diejenigen dieser Stoffe, welche Krystallwasser aufzunehmen fähig sind, dürfen desselben nicht beraubt sein, sonst erregen sie mit Wasser Wärme, statt Kälte. — Je feiner die Stoffe gepulvert sind, je schneller und in je gröfserer Masse sie gemischt werden, und ein je schlechterer Wärmeleiter das Mischungsgefäfs ist, eine um so gröfsere Kälte wird hervorgebracht. — Um die höchsten Kältegrade hervorzubringen, erkältet man die zu einer Kältemischung gehörenden Substanzen vor dem Mischen in einer andern Kältemischung. — Hierbei ist zu berücksichtigen, dass die Auflösung von Kochsalz in Wasser bei ungefähr — 20° vollständig in Eis und krystallisirtes wasserhaltiges Kochsalz zerfällt, also Kochsalz und Schnee, bis zu diesem Punct erkältet, nicht mehr auf einander einwirken, während dieser Punct bei salzsaurem Kalk und Schnee erst bei — 60° und bei verdünnter Schwefelsäure und Schnee noch viel tiefer liegt, daher durch dieses Gemisch, nachdem dessen Ingredienzien zuvor hinlänglich erkältet sind, die höchsten Kältegrade bewirkt werden können. MURRAY.

1 Theil Wasser bringt beim Auflösen von 1 Theil salpetersaurem Ammoniak eine Temperaturerniedrigung von + 10° auf — 15,5° zuwege; — mit $\frac{5}{16}$ Salmiak und $\frac{5}{16}$ Salpeter von + 10 auf — 12°; — mit 1 salpetersaurem Ammoniak und 1 kohlensaurem Natron von + 10 auf — 13,8°; mit 0,3 Salmiak, 0,1 Salpeter und 0,6 Chlorkalium von + 25° auf — 6°; — mit $\frac{5}{16}$ Salmiak, $\frac{5}{16}$ Salpeter und $\frac{8}{16}$ Glaubersalz von + 10 auf — 15,5°; — auch erzeugt 1 Theil Wasser beträchtliche Kälte mit $\frac{1}{2}$ Salmiak, $\frac{1}{2}$ Salpeter und $\frac{3}{4}$ Glaubersalz; oder mit $\frac{9}{40}$ Salmiak, $\frac{10}{40}$ Salpeter und $\frac{16}{40}$ Glaubersalz. WALKER.

Beim Auflösen von 1 Theil Salz in 4 Theil Wasser treten folgende Temperaturerniedrigungen ein: Salmiak 15,19°; salpetersaures Ammoniak 14,1°; schwefelsaures Kali 2,9°; Chlorkalium 11,81°; Salpeter 10,6; Glaubersalz 8,1°; Kochsalz 2,1°; salpetersaures Natron 9,46; salzsaurer Baryt 4,5°; salpetersaurer Baryt 2,1°; Bittersalz 4,5°; Zinkvitriol 3,1°; salpetersaures Bleioxyd 1,9°; Kupfervitriol 2,27°. — Löst man 1 Theil Salz in 4 Theilen einer gesättigten wässrigen Lösung eines andern Salzes, so treten folgende Erkältungen ein: Salmiak in Kochsalzlösung 8,4°; in Salpeterlösung 12,6°; — Salpeter in Salmiaklösung 9,75°; in Kochsalzlösung 9,4°; in der Lösung von salpetersaurem Natron 7,06°; von salpetersaurem Baryt 9,75°; von salpetersaurem Bleioxyd 9,5°; — Glaubersalz in Kochsalzlösung 4,75°; — Kochsalz in der Lösung von Kupfervitriol 4,1°; — salpetersaures Natron in Salmiaklösung 9,1; in Salpeterlösung 9,2°; in Kochsalzlösung 7,81°; in der Lösung

von salzsaurem Baryt 2,75°; von salpetersaurem Bleioxyd 8°; salpetersaurer Baryt in Salpeterlösung 0,75°; — Zinkvitriol in der Lösung von schwefelsaurem Kali 1,75°; — Kupfervitriol in Kochsalzlösung 4,9°. — Dagegen geben folgende Salze Temperaturerhöhungen: Kochsalz in Salmiaklösung 4,56°; in Glaubersalzlösung 1,75°; in Salpeterlösung 0,75°; in der Lösung von salpetersaurem Natron 3,8°; — salzsaurer Baryt in der Lösung von salpetersaurem Natron 0,64°. KARSTEN (*Schriften d. Berl. Acad.* 1841).

3 Theile krystallisirtes einfach kohlensaures Natron, in 10 Th. Wasser gelöst, bewirken eine Erkältung um 8,9°, während 3 Th. trocknes Salz mit 10 Wasser eine Temperaturerhöhung von 12,2° bewirken. — 3 Th. krystallisirtes Glaubersalz gibt mit 10 Wasser eine Abkühlung um 6,7°; dagegen 3 trocknes Glaubersalz mit 10 Wasser eine Erwärmung von 2,2°. — 3 Th. krystallisirtes Bittersalz geben mit 10 Th. Wasser eine Erkältung um 3,1°; und 3 krystallisirter Eisenvitriol mit 10 Wasser ebenfalls um 3,1° THOMSON (*Records of gen. Sc.* 1836 Juli; auch *Bibl. univ.* 5, 182; auch *J. pr. Chem.* 13, 176).

1 Theil eines Gemisches von 50 Vitriolöl und 55 Wasser erkältet sich mit 1¼ Th. Glaubersalz von + 10 auf — 8°. — 1 Theil verdünnte Salzsäure mit 1⅗ Glaubersalz von + 10° auf — 17,8°. — 1 Theil verdünnte Salpetersäure gibt folgende Erkältungen: mit 1 Salmiak, ½ Salpeter, 1½ Glaubersalz von + 10 auf — 12; — mit 1¼ salpetersaurem Ammoniak und 1½ Glaubersalz von + 10 auf — 10°; — mit 1½ salpetersaurem Ammoniak und 2¼ phosphorsaurem Natron von + 10 auf — 6°; — mit 2¼ phosphorsaurem Natron von + 10 auf — 11°; — und mit 1½ Glaubersalz von + 10 auf — 16°. WALKER.

Erkältete Gemische von Vitriolöl und Wasser in verschiedenen Verhältnissen geben mit Glaubersalz nach BISCHOF u. WÖLLNER (*Schw.* 52, 371) folgende Temperaturerniedrigungen:

Vitriolöl	Wass.	Glaubers.		Vitriolöl	Wass.	Glaubers.	
500	208	885	22,50°	500	500	1000	26,25°
500	250	937	26,25	500	500	1250	24,37
500	300	990	26,25	500	635	1400	19,06
500	333	1040	27,50	500	750	1560	18,41
500	416	1150	26,75				

6 Theile Vitriolöl erzeugen mit 6 Th. Schnee Wärme, mit 8 Th. Schnee weder Wärme noch Kälte, mit mehr Schnee starke Kälte. RICHTER (*Stöchiom.* 1, 2, 87).

Wohlfeile Kältemischungen, um im Sommer Eis zu bereiten, mit Beschreibung der Apparate: 4 Theile eines erkalteten Gemisches von 50 Vitriolöl und 55 Wasser mit 5 Th. Glaubersalz, oder 9 Th. Salzsäure von 15° B. mit 14 Theilen Glaubersalz. DECOURDEMANCHE (*J. Pharm.* 11, 584; auch *N. Tr.* 14, 2, 249). — 12 Th. eines Gemisches von 3 Vitriolöl und 2 Wasser mit 17,5 Th. Glaubersalz. MALAPERT (*J. Pharm.* 21, 221; auch *Ann. Pharm.* 18, 348). — 3 Th. eines Gemisches von 7 Vitriolöl und 5 Wasser mit 4 Th. Glaubersalz. BOUTIGNY (*J. Chim. med.* 10, 460).

1 Theil Schnee oder zerstofsenes Eis bringt folgende Kältegrade hervor: Mit ⅓ verdünnter Schwefelsäure (4 Vitriolöl auf 1 Wasser) von 0 auf — 32, 5°; — mit 1 verdünnter Schwefelsäure von — 7 auf — 51° (auch durch das krystallisirte Gemisch von 49 Vitriolöl und 9 Wasser erhielt ich mit Schnee bedeutende Kältegrade); — mit ½ verdünnter Salpetersäure von — 23 auf — 49°; — mit 1 verdünnter Salpetersäure von — 17,8 auf — 43°: — mit 1⅓ krystaslisirtem Kali von 0 auf — 28°; — mit ½ Kochsalz von 17,8 auf — 20,5°; — mit 1 Kochsalz von 0 auf — 17,8°; — mit 5/12 Kochsalz und 5/12 salpetersaurem Ammoniak von — 27,8 auf — 31, 7°; — mit ½ salzsaurem Kalk von — 9 auf — 42,5°; — mit 1⅓ salzsaurem Kalk von 0 auf — 49°; — mit 1½ salzsaurem Kalk von 0 auf — 27,8° und von — 7 auf — 47°; — mit 2 salzsaurem Kalk von — 17,8 auf — 54,4° und mit 3 salzsaurem Kalk von — 40 auf —

58°; — und nach TRALLES (*Gilb.* 38, 365) mit absolutem Weingeist von 0° auf — 36,9°, mit höchst rectificirtem von 0° auf — 30°.

ORIOLI (*Nuov. Collez. di Op. scient.* 1823, 104; auch *Ferusac Bull. des Sc. math phys. et chim.* 1825, 117) erhielt beim Vermischen des festen Bleiamalgams mit dem festen Wismuthamalgam, welche dabei flüssig werden, eine Erkältung von 22°. Nach DÖBEREINER (*Schw.* 42, 182; auch *Kastn. Arch.* 3, 90) erkälten sich 204 Bleiamalgam (aus 103 Blei und 101 Quecksilber bestehend) mit 172 Wismuthamalgam (aus 71 Wismuth auf 101 Quecksilber bestehend) von + 20° auf — 1°; fügt man hierzu noch 202 Quecksilber, so sinkt die Temperatur auf — 8°. Löst man ein verkleinertes Gemeng von 59 Zinn, 103,5 Blei und 182 Wismuth in 808 Quecksilber, so sinkt die Temperatur von + 17,5 auf — 10°.

2. Selten vereinigen sich 2 Flüssigkeiten unter Erkältung, wobei oft selbst Verdichtung eintritt. Dieser Fall ist wahrscheinlich aus der gröfsern specifischen Wärme des Gemisches erklärbar. — So entsteht beim Mischen von 44 Theilen einer concentrirten wässrigen Lösung des salpetersauren Ammoniaks, deren specifisches Gewicht = 1,302, mit 34 Theilen Wasser von 16° C. eine Erkältung von 5°, und das Gemisch hat ein spec. Gewicht von 1,159, während die mittlere Dichtigkeit 1,151 beträgt. Aehnlich verhalten sich viele andere Salzauflösungen beim Vermischen mit Wasser, nur ist die Erkältung geringer. GAY-LUSSAC.

Mit gleichviel Wasser gibt eine gesättigte Lösung von Chlorkalium eine Erkältung von 0,75°, die von Kochsalz eine Erkältung von 0,56°. Eine gesättigte Lösung von Salpeter gibt mit einer von salpetersaurem Natron eine Erwärmung von 0,06°; aber ein gleiches Gewicht Wasser, zu diesem Gemisch gefügt, bewirkt eine Erkältung um 1,25°. Gesättigte Lösungen folgender Salze bewirken bei ihrem Mischen zu gleichen Theilen folgende Erkältungen: Salmiak und Salpeter 0,62°; schwefelsaures Kali und Salpeter 0,44°; salzsaurer Baryt und Zinkvitriol, wobei Fällung, 2°; Salmiak mit überschüssigem Kupfervitriol 1,6°, während bei Ueberschuss der Salmiaklösung eine Erwärmung von 1,6° erfolgt. KARSTEN (*Schriften d. Berl. Acad.* 1841).

2. Entwicklung oder Verschluckung von Wärme aus mechanischen Ursachen.

A. Wärmeentwicklung, Adhäsions-Erscheinungen begleitend.

Wenn sich in verkleinerte feste Körper mittelst der Haarröhrchen-Anziehung irgend eine tropfbare Flüssigkeit hineinzieht, welche damit keine chemische Verbindung einzugehen vermag, so erfolgt eine Temperaturerhöhung, welche bei unorganischen festen Körpern $\frac{1}{5}$ bis $\frac{1}{2}$°, bei den organischen dagegen, vielleicht, weil sie poroser sind und daher mehr Oberfläche darbieten, 1 bis 10° beträgt. POUILLET.

Die Versuche wurden von POUILLET angestellt mit Wasser, Weingeist, Essignaphtha und Oel; die festen nicht organischen Körper, in welche er diese Flüssigkeiten dringen liefs, waren die Feile vieler Metalle, das Pulver von Schwefel, Glas, Porcellan, Thon, verschiedenen Erden und schweren Metalloxyden; und die organischen waren Kohle,

Sägespäne, Baumwolle, Papier, Wurzeln, Samenkörner, Mehl, Haare, Wolle, thierische Häute u. a. Diese Wärmeentwicklung bestätigt von Regnault (*Ann. Chim. Phys.* 76, 133.)

B. Wärmeentwicklung, durch mechanische Aenderung der Dichtigkeit der Körper veranlasst.

Jede mechanische Zusammendrückung, Verdichtung eines Körpers ist, ohne dass dabei Aenderung des Aggregationszustandes statt zu finden braucht, mit Wärmeentwicklung, jede Ausdehnung desselben, wieder, ohne dass gerade sein Aggregationszustand verändert wird, mit Wärmeverschluckung verbunden. Die Wärmeentwicklung durch Zusammendrücken lässt sich wohl vorzüglich aus der durch Verdichtung verminderten, die Erkältung durch Ausdehnung aus der dadurch vergröfserten Wärmecapacität erklären, um so mehr, da die Wärmeentwicklung mit dem Grade der Verdichtung im Verhältniss steht.

Luft, rasch zusammengedrückt, entwickelt eine beträchtliche, die Entzündung des Feuerschwamms bewirkende Hitze (*Compressions-Feuerzeug*). Nach Thenard (*Ann. Chim. Phys.* 44, 181; auch *Pogg.* 19, 442) lässt sich bei rascher Compression auch Papier, geöltes Papier und Holz in Sauerstoffgas, und geöltes Papier in Chlorgas entzünden und Knallquecksilber in Wasserstoff-, Stick- oder kohlensaurem Gas zum Verpuffen bringen. — Die grofse Erkältung der Luft unter der Glocke der Luftpumpe bei ihrer raschen Ausdehnung verräth vorzüglich das sehr empfindliche Breguet'sche Thermoskop. — Tropfbare Flüssigkeiten zeigen, da sie sich nur wenig zusammendrücken lassen, hierbei nur geringe Wärmeentwicklung. Bei einem Druck von 40 Atmosphären steigt die Temperatur des Wassers fast gar nicht, die des Weingeists um 1 und die des Aethers um 4 bis 5°. Colladon u. Sturm (*Pogg.* 12, 161). — Metalle werden durch Hämmern heifs, selbst glühend, unter Vergröfserung des specifischen Gewichts. Beim Prägen von Münzen ist die durch den ersten Schlag bewirkte Wärmeentwicklung gröfser, als die durch den zweiten und dritten bewirkte, so wie auch die Verdichtung beim ersten Schlage am meisten beträgt; Kupfermünzen erhitzen sich dabei mehr als Silber- und diese mehr als Gold-Münzen, so wie auch das spec. Gewicht der erstern am meisten und das der letztern am wenigsten zunimmt. Berthollet, Pictet, Biot. Beim Bohren der Kanonen mit eisernen Bohrern entwickelt sich beträchtliche Hitze, es finde in Luft, verdünnter Luft oder Wasser statt. Rumford. Zerreifst man eine Eisenstange durch angehängte Gewichte, so verlängert sie sich vor dem Reifsen beträchtlich und wird dabei sehr heifs. Barlow (*Ann. Phil.* 10, 311). Die Legirung von 1 Th. Eisen mit 2 Th. Antimon sprüht beim Feilen Funken. Becquerel. An einem laufenden Schleifstein von $7\frac{1}{2}$ Fufs Durchmesser wird ein eiserner Nagel in $\frac{1}{4}$ Minute weifsglühend, Messing in 1 Minute rothglühend; eine Glasröhre glüht, schmilzt und springt ab. Heinrich. Achat gibt Funken an demselben, die noch eine Strecke mit herumlaufen, und wird lebhaft glühend. Die beim Reiben des Glases am Schleifsteine abspringenden glühenden Splitter entzünden nach Wedgwood Schiefspulver. Holz an Holz gerieben entzündet sich. Reibt man rauhes Glas an glattem, so erhitzt sich ersteres stärker; eben so rauher Kork an glattem; reibt man weifsen Atlas an schwarzem, so erhitzt sich ersterer am stärksten; beim Aneinanderreiben von glattem Glas und Kork verhält sich die Erhitzung = 34 : 5; bei mattem Glas und Kork = 40 : 7; bei Silber und Kork = 50 : 12; bei Federharz und Kork = 29 : 11. Becquerel (*Ann. Chim. Phys.* 70, 329).

III. *Einwirkung der Wärme auf die chemischen Verbindungen und Trennungen der wägbaren Stoffe.*

Der Einfluss der Wärme auf die chemischen Verbindungen wägbarer Stoffe, wo sie theils als Flüssigkeitsprincip, theils auf eine unbekannte Weise wirkt, ist betrachtet S. 36 u. 37. — Von der durch die Wärme bewirkten Trennung wägbarer Stoffe war bereits die Rede S. 111 bis 114 u. 124 bis 128.

Anmerkung 1. Davy, welcher die Materialität der Wärme bezweifelt, sucht den Unterschied zwischen einem wärmern und kältern Körper darin, dass sich die Atome des ersteren in gröfseren Schwingungen befinden, daher die Ausdehnung. Für dieselbe Ansicht erklärt sich Mohr (*Ann. Pharm.* 24, 141).

Anmerkung 2. Irvine und Dalton machen keinen Unterschied zwischen freier und gebundener Wärme. Häuft sich freie Wärme in einem festen Körper bis zu einem gewissen Puncte an, so führt sie ihn in den flüssigen Zustand über; weil mit dieser Veränderung der Form nach ihrer Meinung Zunahme der Capacität für Wärme gegeben ist, so muss Wärmeverschluckung statt finden. Sie erklären daher alle Wärmeentwicklungen und Verschluckungen bei chemischen oder mechanischen Veränderungen wägbarer Stoffe blofs aus der veränderten Capacität. Nach diesen Voraussetzungen suchen sie das sogenannte *Zero*, den *absoluten Nullpunct der Temperatur* zu finden, oder die in den Stoffen enthaltene absolute Wärmemenge. Da z. B. die specifische Wärme des Eises nach Kirwan 0,9 von der des Wassers ist, und das Eis, indem es Wasser wird, 75° Wärme verschluckt, so entsprechen diese 75° Wärme einem Zehntel der ganzen im Wasser befindlichen Wärmemenge, und das Zero der Temperatur vom Wasser auf 0° müsste bei — 750° liegen. Eben so berechnen sie das Zero aus der beim Mischen zweier Stoffe freiwerdenden Wärme und der Wärmecapacität des erhaltenen Gemisches. — Allein gerade die so sehr abweichenden Resultate dieser Berechnungen je nach der Natur der untersuchten Materien, wo das Zero nach Dalton's Versuchen zwischen — 6130 und — 2390, nach einem Versuche von Lavoisier u. Laplace dagegen gar über die Rothglühhitze fällt, sind die besten Beweise gegen die Verwerfung einer gebundenen Wärme. Sollte vollends die Angabe von Delarochr u. Berard, dass die spec. Wärme des Wasserdampfes blofs 0,8470 betrage, Bestätigung erhalten, so wäre hiemit obige Ansicht am vollständigsten widerlegt, da dann bei der Verwandlung des Wassers in Dampf Wärme frei werden müsste, wenn es keine gebundene Wärme gäbe. — Vgl. Thomson (*System der Chemie übers. v. Wolff* 1, 518).

Clement u. Desormes setzen das absolute Null bei — 266,6° C. theils auf eine minder annehmbare Hypothese hinsichtlich der im luftleeren Raume enthaltenen Wärme (S. 224), theils auf folgende Betrachtung gestützt: Luft bei 0° dehnt sich durch jeden Grad C. hinzugefügter Wärme um $\frac{375}{100000}$ oder $\frac{1}{266,6}$ aus, und zieht sich für jeden Grad Wärme, welchen man ihr entzieht, um $\frac{1}{266,6}$ zusammen. Ist dieses Gesetz bei jeder Temperatur gültig, so muss die Gränze der Volumverminderung bei — 266,6° statt haben, es kann unterhalb dieses Punctes keine weitere Verkleinerung statt finden, und also auch keine weitere Wärmeentziehung. Oder: Fügt man zu Luft auf 0° 266,6° Wärme, so verdoppelt sich ihr Volum; obigem Gesetz zufolge muss die Luft bei verdoppeltem Volum doppelt so viel Wärme enthalten, als bei 0°, also enthält sie bei 0° C. 266,6° Wärme über den absoluten Nullpunct.

DRITTES CAPITEL.

ELEKTRICITÄT.

Th. Andrews Thermo-El. *Phil. Mag. J.* 10, 433; auch *Pogg.* 41, 164. — Leitung der Flamme *Phil. Mag. J.* 9, 176; auch *Pogg.* 43, 310.

Armstrong El. durch Ausdehnung von Luft und Wasserdampf. *Phil. Mag. J.* 18, 133, 328 u. 500; 19, 25; *Ann. Chim. Phys.* 75, 328; *Pogg.* 52, 328.

Becquerel El. durch Druck. *Ann. Chim. Phys* 22, 5; *Thermo-El.* 23, 135 (auch *Schw* 39, 448); *chem. El.* 23, 152; 23, 244 (auch *Schw.* 40, 385); 23, 259 (auch *Schw.* 40, 405); 24, 203; *El. durch Capillarität* 24, 337 (auch *Schw* 40, 408); *chem. El.* 24, 348; 25, 405 (auch *Schw.* 43, 71; auch *Pogg.* 2, 169); 26, 176 (auch *Schw.* 44, 153; auch *Pogg.* 2, 180); 27, 5 (auch *Pogg.* 2, 191); 27, 14 (auch *Pogg.* 2, 201; 28, 19 u. 27 (auch *N. Tr.* 11, 1, 236); *Thermo-El.* 31, 371 (auch *Pogg.* 9, 345); *chem. El.* 34, 153 (auch *Pogg.* 11, 457); 35, 113; El. durch Spalten der Krystalle 36, 265 (auch *Pogg.* 12, 147); El. von Drath in der Flamme 36, 328 (auch *Pogg.* 11, 437); Krystall-El. 37, 5. u. 355 (auch *Pogg.* 13, 628); Reibungs-El. der Metalle 38, 113 (auch *Pogg.* 13, 619); Verbindungen durch El. erzeugt 41, 5 (Ausz. *Pogg.* 16, 306); Thermo-El. 41, 353 (auch *Pogg.* 17, 535); Verbindungen und Zersetzungen auf galvanischem Wege 42, 226 (auch *Pogg.* 18, 143; auch *Schw.* 58, 439); 43, 131 (auch *Pogg.* 18, 147); 43, 380; Thermo-, Reibungs- u. chem. El. 46, 265 u. 337; Galvanische Zersetzungen 48, 337; El. beim Cämentiren von Eisen mit Kohle 49, 131; Platin mit Gold, Braunstein, Reisblei 60, 164; galvanische Bildung von kohlensaurem Kalk 60, 173; galvan. Apparat mit Salpetersäure und Kali *Bibl. univ.* 60, 215; auch *Pogg.* 37, 429. — Ferner *Ann. Chim. Phys.* 66, 84; ferner *Pogg.* 44, 437. — El. Strom, der zersetzt aber nicht erhitzt. *Bibl. univ.* 59, 218; auch *Pogg.* 37, 433.

Van Beek Metalle mit Seewasser. *Pogg.* 12, 274; ferner *Ann. Chim. Phys.* 64, 225.

Berzelius u. Hisinger galvan. Zersetzung der Salze. *Gilb* 27, 270.

Berzelius galvan. Wirkung auf gefärbte Papiere. *Gilb.* 27, 316. — Theorie der elektr. Säule. *N. Gehl* 3, 177.

Binks Gesetze des Galvanismus. *Phil. Mag. J.* 11, 62; 12, 54, 135, 171 u. 276.

G. Bischof Volta'sche Säule. *Kastn. Arch.* 4, 13. — El. Reihe der Metalle. *Schw.* 52, 230.

R. Böttger Thermo-El. *Pogg.* 50, 41. — Nobili's Ringe. *J. pr. Chem.* 8, 476. — El. von Zinn mit salpetersaurem Kupferoxyd, *Ann Pharm.* 29, 77. — Galvan. Verzinkung, Vergoldung, Verplatinung und Verzinnung. *Ann. Pharm.* 34, 84; 35, 221 u. 350; 39, 171. — Galvanoplastik. *Ann. Pharm.* 35, 216; 39, 180.

Brewster Krystall-El. *Edinb. J. of Sc.* 1, 208; auch *Pogg.* 2, 297; auch *Schw.* 43, 87.

Buff Galvanismus. *Ann. Pharm.* 32, 1 u. 7; 34, 129 u. 241; 35, 1.

A. Connel galvan. Zersetzungen. *N. Edinb. Phil. J.* 19, 163; — *Phil. Transact of Edinb.* 13; auch *J. pr. Chem.* 5, 167; — *Phil. Mag J.* 18, 353.

CUMMING Thermo-El. *Ann. Phil.* 21, 427; 22, 177 u. 321; auch *Schw.* 40, 312 u. 317.

DANIELL Volta'sche Combinationen. *Phil. Transact.* 1836, 1, 107; Ausz. *Pogg.* 42, 262. — Galvan. Zersetzungen. *Phil. Transact.* 1838 u. 39; Ausz. *Ann. Pharm.* 36, 32.

J. DAVY Eisen mit Zinn; Galvanismus ohne chemische Wirkung. *N. Edinb. Phil. J* 17, 42 u. 46.

H. DAVY galvan. Zersetzungen. *N. Gehl.* 5, 1; auch *Gilb* 28, 1 u. 162. — El. im Vacuum. *Phil Transact.* 1822, 64; auch *Gilb.* 72, 357. — Schützung des Kupfers durch Eisen. *Phil Transact.* 1825, 328; auch *Schw.* 56, 434; — *Ann. Chim. Phys.* 33, 319. — Chemische und el. Wirkungen. *Ann. Chim. Phys.* 33, 276; auch *N. Tr.* 15, 1, 84.

DE LA RIVE galvan. Zersetzungen. *Ann. Chim. Phys.* 28, 190; 35, 164. — Secundäre Strömung. *Bibl. univ.* 35, 92; auch *Ann. Chim. Phys.* 36, 34; auch *Pogg.* 10, 425. — El. Leitung. *Ann. Chim. Phys.* 35, 160; — *Bibl. univ.* 40, 196; auch *Pogg* 15, 523. — Richtung und Stärke des el. Stromes. *Ann. Chim. Phys.* 37, 225; auch *Pogg* 15, 122. — Chem. El. *Mem. de la Soc. de Phys. de Genève* 4, 285; Ausz. *Ann. Chim. Phys.* 39, 298; Ausz. *Pogg.* 15, 98. — Wärmeerzeugung durch den el. Strom. *Bibl. univ.* 40, 40; auch *Ann. Chim. Phys.* 40, 371; Ausz. *Pogg.* 15, 257. — Zink und Schwefelsäure. *Bibl. univ.* 43, 391; auch *Pogg.* 19, 221. — El. Leitung des Quecksilbers. *Ann. Chim. Phys.* 40, 408. — Chem. El. *Compt. rend.* 1835, 312; auch *Pogg.* 37, 225. — Geschichte der neuern El.-Lehre. *Bibl. univ.* 52, 225 u. 404; 53, 70, 170 u. 315. — El. durch Reiben der Metalle. *Bibl. univ.* 59, 13; auch *Pogg.* 37, 506. — El. Leitung bei verschiedenen Temperaturen. *Bibl. univ. N. S.* 7, 388; auch *Pogg.* 42, 99. — Chem. El. *Ann. Chim. Phys.* 61, 38; 62, 147; auch *Pogg.* 40, 355 u. 515. — Galvan. Oxydation des Platins. *Pogg.* 46, 489. — Galvan. Vergoldung. *Ann. Chim. Phys.* 72, 398; auch *J. pr. Chem.* 20, 157.

DONNÉ trockne Säule. *Ann. Chim Phys.* 42, 71; Ausz. *Schw.* 58, 81. — El. im menschlichen Körper. *Ann. Chim. Phys.* 57, 405.

ERMAN. *Gilb.* 7, 485 u. 501; 8, 197 u. 284; 10, 1 u. 326; 11, 89, 143 u. 166; 14, 385; 22, 14, 220 u. 318; 64, 45; *Pogg.* 25, 657.

FARADAY Untersuchungen über die El. — Reihe 1: *Pogg.* 25, 91. Reihe 2: 25, 142. Reihe 3: 29, 274 u. 365. Reihe 4: 31, 225. Reihe 5: 32, 401. Reihe 6: 33, 149. Reihe 7: 33, 301, 433 u. 481. Reihe 8: 35, 1 u. 222. Reihe 9: 35, 413. Reihe 10: 36, 505. Reihe 11: 46, 1 u. 537. Reihe 12: 47, 33, 271 u. 529. Reihe 13: 48, 269, 424 u. 513. Reihe 14: Ergänz. Band 1840, 249. Reihe 15: 48, 513. Reihe 16: 52, 149 u. 547; 53, 316, 479 u. 548. Ursprünglich in den *Phil. Transactions.*

FECHNER. *Schw.* 52, 61; 53, 429; 55, 223 u. 442; 57, 1; 60, 17; 63, 249; *Pogg.* 41, 225; 42, 481; 43, 432; 44, 37; 48, 1 u. 225.

N. W. FISCHER Metallreduction. *Gilb.* 72, 289; *Pogg.* 4, 291.

GAHN u. HISINGER Zersetzung des Wassers durch den el. Funken. *Gilb.* 27, 311.

L. GMELIN elektrochemische Theorie. *Pogg.* 44, 1.

GROTTHUSS Elektrochemie. *Gilb.* 61, 60. Zersetzung des Wassers. *Ann. Chim.* 58, 54; auch in s. *phys. chem. Forschungen* 115. Metallvegetationen. *Ann. Chim.* 63, 5; auch in s. *phys. chem. Forsch.* 126. Galvan. Zersetzung durch eine Glasspalte hindurch. *Schw.* 28, 315. El. beim Gefrieren von Wasser. *Ann. Chim. Phys.* 27, 111.

GROVE Neue Säule mit Salpetersäure. *Phil. Mag. J.* 13, 430; 14, 127; 15, 287; auch *Pogg.* 48, 30. Leitung des Wassers. *Pogg.* 48, 305. Amalgamirtes Zink. *Phil. Mag. J.* 15, 81; auch *J. pr. Chem.* 18, 114.

HANKEL Krystall-El. *Pogg.* 49, 493; 50, 237, 471 u. 605; 53, 629.

HARE. Calorimotor und Deflagrator. *Ann. Phil.* 14, 176; auch *Schw.* 26, 313. — *Ann. Phil.* 17, 329; 2, 328; 4, 119.

HAUY El. durch Druck und Reibung. *Ann. Chim. Phys.* 5, 95; 8, 383; auch *Schw.* 20, 383; 25, 135. — *J. Phys.* 89, 455.

Henrici Galvanismus. *Pogg.* 47, 431; 48, 372; 52, 387; 53, 277.
Jacobi Kette von Becquerel. *Pogg.* 40, 67. Kammersäule 43, 328. Galvanometer 48, 26. Galvanische Ketten 50, 510. Grove's Säule 53, 336.
Köhler Thermoelektricität. *Pogg.* 17, 146.
Lenz Peltiers Versuch. *Pogg.* 44, 342. Leitung 45, 105.
Marianini *Bibl. univ.* 42, 87 (auch *Schw.* 58, 429); 47, 253. — *Ann. Chim. Phys.* 33, 113 (auch *Pogg.* 8, 165; auch *Schw.* 49, 22, 264 u. 452); 38, 5 u. 337; 42, 531 (auch *Schw.* 51, 177); 45, 28 u. 113; 51, 130.
Matteucci *Schw.* 57, 67; 59, 369. — *Ann. Chim. Phys.* 43, 256 (auch *Schw.* 60, 305); 58, 75; 66, 225; 71, 90; 74, 99 u. 105.
Mohr Galvanismus. *Pogg.* 39, 129; 42, 76; 51, 372 u. 376.
Mullins galvan. Apparat. *Phil. Mag. J.* 9, 283; 10, 281; 15, 37.
Munk af Rosenschöld Galvanismus. *Pogg.* 35, 46; 43, 193 u. 440.
Nobili Ringe. *Pogg.* 10, 392 u. 405. *Bibl. univ.* 36, 3; 37, 177; auch *Schw.* 53, 441 u. 456. — Bewegungen des Quecksilbers. *Bibl. univ.* 35, 261; auch *Schw.* 54, 40. — Galvanismus. *Bibl. univ.* 37, 10; auch *Pogg.* 14, 157. — Natur der el. Ströme. *Bibl. univ.* 37, 118; auch *Schw.* 53, 264.
Oerstedt Elektromagnetismus. *Schw.* 29, 275; auch *Gilb.* 66, 291. — Zweigliedrige Kette. *Schw.* 33, 163.
Ohm Gesetze des el. Stroms einer galvanischen Kette. *Pogg.* 6, 459; 7, 45 u. 117. *Schw.* 58, 393. Unipolare Leiter. *Schw.* 59, 385. Galvanische Kette. *Schw.* 63, 1, 158 u. 385; 64, 20, 138 u. 257.
Parrot chemische El. *Gilb.* 61, 88; *Ann. Chim. Phys.* 42, 45; 46, 361.
Peclet Contactelektricität. *Ann. Chim. Phys.* 77, 233.
Peltier Wärme und Kälte durch el. Strom. *Ann. Chim. Phys.* 56, 371; auch *Pogg.* 43, 324. Statische und dynamische El. *Ann. Chim. Phys.* 67, 422.
Pfaff Galvanismus. *N. Gehl.* 5, 82; *Schw.* 48, 190; 53, 77 u. 395; 55, 258; 64, 1. *Pogg.* 40, 443; 44, 542; 49, 461; 51, 110 u. 210; 53, 20, 203 u. 313.
Poggendorff Galvanismus. *Pogg.* 49, 31; 50, 255 u. 264; 52, 497; 53, 343 u. 436.
Pohl Galvanismus. *Pogg.* 14, 71; 16, 101; 46, 595; 50, 497.
Porret galvan. Zersetzung. *Ann. Phil.* 8, 74; auch *Gilb.* 66, 272.
Pouillet El. durch Verdampfen. *Bull. Philomat.* 1825, 100. *Ann. Chim. Phys.* 36, 4; auch *Pogg.* 11, 442. — El durch Verbrennung. *Ann. Chim. Phys.* 35, 401; auch *Pogg.* 11, 417. — Gesetz der Stromstärke der Volta'schen Säule. *Compt. rend.* 4, 267; auch *Pogg.* 42, 281. — Thermoelektricität. *Compt. rend.* 4, 785; auch *Pogg.* 42, 297.
H. Rose Metallreduction. In *Grotthuss phys. chem. Forschungen* 139.
Schafhäutl El. durch Verdampfung. *Phil. Mag. J.* 18, 95.
Schönbein. Passives Eisen, Zinn, Wismuth. *Phil. Mag. J.* 9, 73. — *Pogg.* 37, 392; 38, 404 u. 492; 39, 137, 342 u. 352; 40, 193; 41, 41; 43, 1, u. 17; 51, 390. — Nobili's Ringe 40, 621. — Bleihyperoxyd 43, 89. — Chemische Tendenzen 43, 229. — Gegen Contacttheorie 44, 59. — Secundäre Ströme 46, 109; 47, 101. — Salpetersäure und Weingeist 47, 563. — El. Geruch 50, 616.
Seebeck Thermoelektricität. *Gilb.* 63, 115 u. 430. *Pogg.* 6, 1, 133 u. 253.
Williams El. durch Verdampfen. *Phil. Mag J.* 18, 93.
Schweigger El. durch Verdampfen. *Schw.* 44, 172; 51, 77. — Galvanismus 52, 33.
Simon galvan. Zersetzung von Salzen. *N. Tr.* 22, 1, 1.
Singer *Elemente der El. und der Elektrochemie* übers. von H. Müller. Bresl. 1819.
Smee Galvanismus und Galvanoplastik. *Phil. Mag. J.* 16, 315, 422 u. 530.
Volta El. durch Verdampfen *Gilb.* 5, 39. — Volta'sche Säule 6, 340 u. 468. — Fundamentalversuch 9, 239, 252, 379 u. 389; 10, 389 u.

409. — Galvanismus 10, 421; 12, 497; 13, 257; 19, 491; 21, 133; 51, 341.
WACH Metallvegetationen. *Schw.* 58, 20.
WALCKER Galvanismus. *Pogg.* 4, 301 u. 443; 47, 123.
WETZLAR Metallreduction *Schw.* 49, 470; 50, 88 u. 129; 56, 206. — Eisen und Blei. *Schw.* 54, 333. — 1 Metall und 1 Flüssigkeit. *Schw.* 58, 302.
WOLLASTON chem. El. *Ann. Chim. Phys.* 16, 45.
YELIN Thermoelektricität *Gilb.* 73, 361 u. 415. — *Neue elektromagnetische Versuche.* München 1823.
ZAMBONI Trockne Säule. *Gilb.* 60, 151. — Säule aus 2 Elementen. *Gilb.* 60, 162.

Unter Elektricität werden bald, nach der *Dufay'schen* oder *Symmer'schen dualistischen* Theorie, 2 sich in ihren Eigenschaften höchst analoge und doch in ihren Verhältnissen zu einander gerade entgegengesetzte unwägbare Flüssigkeiten verstanden, bald, nach der *Franklin'schen* Theorie, nur eine einzige, deren relativer Ueberschuss oder Mangel die Erscheinungen von *positiver* und *negativer Elektricität* hervorbringt*).

Eigenschaften.

1. Die beiden Elektricitäten sind unwägbar.

2. Sie verbreiten sich mit gröfster Schnelligkeit und gleichförmig durch diejenigen Räume, welche für sie durchgänglich sind.

Zu den *guten Leitern* der Elektricität gehören Metalle, einige künstliche und natürliche Schwefelmetalle, Hammerschlag, Braunstein, Bleihyperoxyd, Graphit und Kohle.

Die Elektricität bewegt sich im Kupferdrath schneller, als das Licht im Weltraum, und zwar mit gleicher Schnelligkeit von der positiven nach der negativen Seite hin, wie umgekehrt; ist ein Kupferdrath von $\frac{1}{2}$ engl. Meile Länge in der Mitte durchschnitten, und werden seine äufsersten Enden dem innern und äufsern Beleg einer Leidner Flasche genähert, so springt der Funke von beiden Belegen gleichzeitig über, aber an der durchschnittenen Stelle in der Mitte etwas später. WHEATSTONE

---

*) Die dualistische Ansicht ist nicht nur für die chemische Betrachtung der elektrischen Erscheinungnn zulässiger, sondern es lässt sich auch durch dieselbe die Vertheilung der Elektricität viel genügender erklären. Denn wie kann man sich bei der Annahme der Franklin'schen Theorie eine deutliche Vorstellung davon machen, dass in einem Körper, dem Elektricität mangelt, und der sich in der Nähe eines solchen befindet, der Ueberfluss daran hat, da wo er dem letztern am nächsten sich befindet, ein noch gröfserer Mangel eintritt, und an der abgekehrten Seite ein Ueberfluss? Bei der Annäherung eines kalten und eines heifsen Körpers nehmen wir keine der elektrischen Vertheilung ähnliche Erscheinung wahr. Auch der Versuch von MOLL S. 277 spricht für die dualistische Ansicht.

(*Pogg.* 34, 464). — Die Leitkraft der Metalle nimmt mit der höheren Temperatur ab. De la Rive. — Erstarrtes Quecksilber leitet die El. viel besser als tropfbares. De la Rive.

Leitungsfähigkeit der Metalle.

	Lenz			H. Davy	Becquerel	Christie
	bei 0°	bei 10°	bei 200°			
Silber	136,25	94,45	68,72	109	73,6	100
Kupfer	100,00	73,00	54,82	100	100	66
Gold	79,79	65,20	54,49	73	93,6	73
Zinn	30,84	20,44	14,78	—	15,5	17
Messing	29,33	24,78	21,45			
Eisen	17,74	10,87	7,00	14,5	15,8	15
Blei	14,62	9,61	6,76	6,9	8,3	8
Platin	14,16	10,93	9,02	18	16,4	16
Zink	—	—	—	—	28,5	37
Quecksilber	—	—	—	—	3,4	
Kalium	—	—	—	—	1,3	

Setzt man das Leitungsvermögen des Kupfers bei 19° = 100, so ist das des Antimons 8,87, des Quecksilbers 4,66, des Wismuths 2,58. Lenz. — Nach Pouillet verhält sich das Leitungsvermögen des Platins zu dem des Kupfers und Palladiums = 2,5 : 16 : 30.

Nimmt man an, dass Metalldräthe von gleicher Dicke, durch welche der elektrische Strom geht, sich um so stärker erhitzen, je schlechter sie leiten, so findet sich aus der Erhitzung folgende Leitkraft: Kupfer, Silber und Legirungen von 1 Th. Kupfer mit $\frac{1}{3}$, 1, oder 3 Th. Silber 100, — Gold 66,6, — Legirung von 1 Th. Gold mit 3 Th. Kupfer oder Silber 40, — Zink, Messing und Legirung von 1 Th. Zinn mit 8 Th. Kupfer 33,3, — Legirung von 1 Th. Gold und 1 Silber 30, — Legirung von 1 Th. Gold mit 1 Th. Silber oder $\frac{1}{3}$ Th. Kupfer 24, — Legirung von 1 Th. Zinn und 1 Zink 22,2, — Platin und Eisen 20, — Legirung von 3 Th. Zinn mit 1 Zink 18,8, — Zinn 16,6, — Legirung von 3 Th. Zinn und 1 Blei 13,3, — Legirung von 1 Th. Zinn mit 1 Blei 11,1, — Legirung von 1 Th. Zinn und 3 Blei 9,5, — Blei 8,3. Harris (*Phil. Transact.* 1827; Ausz. *Pogg.* 12, 279).

Geglühter Kupferdrath leitet besser als ungeglühter, weicher Stahl besser als gehärteter. Peltier. — Das Leitungsvermögen eines Drathes von demselben Metall verhält sich direct wie sein Queerdurchschnitt und umgekehrt wie das Quadrat seiner Länge. Christie.

Von den Erzen leitet am besten Kupfernickel; hierauf folgen Bunt-Kupfererz, Kupferkies und Kupferglas, die alle drei gleich gut leiten; dann, immer schlechter leitend: Schwefelkies, Arsenikkies, Bleiglanz, Speiskobalt, Braunstein, Tennantit und Fahlerz. R. W. Fox (*N. Edinb. J. of Sc.* 4, 266).

Den schwachen thermoelektrischen Strom eines Wismuth-Antimon-Paares leiten sehr gut: Schwefelwismuth, Bleiglanz, Hammerschlag, Einfach-Schwefeleisen, Schwefelkies, Arsenikkies, Kupferglanz, künstliches Halb-Schwefelkupfer und Buntkupfererz; — mäfsig gut: Braunstein und Bleihyperoxyd; — nicht merklich bei kleiner Berührungsfläche: Blende, Zinnstein, Einfach-Schwefelzinn, Magneteisenstein, Eisenglanz, Wolfram, nach dem Schmelzen erstarrtes Kupferoxydul, Quecksilberoxyd und Zinnober. Es ist auffallend, dass MnO^2 und PbO^2 die El. so gut leiten, da MnO und PbO selbst den Strom einer starken Säule nicht leiten. Faraday.

Unvollkommene Leiter oder Halbleiter.

a) *Feste Körper:* Kreide und andere Steine, Irdenwaare, Wasserblei und Zinnkies.

Marckanit leitet die El. gut unter 19°; in höherer Temperatur weniger, bei 37,5° gar nicht mehr; Feuchtigkeit ist nicht die Ursache; ähnlich verhalten sich gemeiner Obsidian, Iolith und viele Laven. P. ERMAN (*Pogg.* 25, 657.

Natürliches und künstliches Schwefelsilber, so wie Rothgültigerz, leitet in der Kälte die El. einer 20paarigen Säule schwach, aber um so besser, je mehr es erhitzt wird, bei hinreichender Hitze fast so gut, wie ein Metall, was beim Erkalten wieder abnimmt. Nach dem Schmelzen erstarrtes kaltes Fluorblei leitet den Strom nicht, beinahe bis zum Glühen erhitztes sehr gut, so dass es durch die Hitze, die derselbe erzeugt, zum Schmelzen kommt. FARADAY.

b) *Tropfbare Flüssigkeiten:* Reines Wasser leitet die El. höchst wenig, während es durch Aufnahme sehr vieler Stoffe, selbst solcher, die für sich nicht leiten, wie des Broms, Iods und Chlors und der schwefligen Säure sehr leitend wird, und feste Isolatoren (wie Seide) durch Befeuchtung zu Halbleitern macht. DELARIVE. — Am meisten erhöhen die Leitkraft (und Zersetzbarkeit) des Wassers: Phosphor-, Schwefel-, Salpeter- und Klee-Säure, Kali und Natron, kohlensaures und salpetersaures Kali, kohlensaures Natron, viele andere Salze, Chlor- und Iod-Metalle; hierauf folgt kohlensaures Ammoniak; dann Wein- und Citron-Säure; ohne Einfluss auf die Leitungsfähigkeit des Wassers sind: Borax- und Essig-Säure, Ammoniak, Cyanquecksilber, Zucker und Gummi. FARADAY.

Unter einem Druck von 30 Atmosphären nimmt die Leitkraft des Wassers nicht ab, die der wässrigen Salpetersäure ein wenig. COLLADON u. STURM.

Vitriolöl leitet viel schlechter als verdünnte Schwefelsäure; am besten leitet ein Gemisch, welches 30 Procent trockne Schwefelsäure enthält; eine 20- und eine 43- procentige Säure leitet schlechter, und eine 64- procentige noch viel schlechter. DELARIVE. — Erhitzen der wässrigen Flüssigkeiten vermehrt ihre Leitkraft, wohl weil es ihre Zersetzung erleichtert. DELARIVE.

Folgende Stoffe, welche im festen Zustande Nichtleiter sind, zeigen sich im geschmolzenen Zustande leitend: Iod, INGLIS, Eis, Kalihydrat, Antimonoxyd, Wismuthoxyd, Bleioxyd, Einfach- und Dreifach- Schwefelkalium, Dreifach-Schwefelantimon, Iod -Kalium, -Zink und -Blei, Einfach-Iodzinn, Einfach-Iod-Quecksilber, Chlor -Kalium, -Natrium, -Baryum, -Strontium, -Magnium, -Mangan, -Blei, -Zink und -Silber, Dreifach-Chlorantimon, Einfach-Chlorzinn, Halb-Chlorkupfer, Fluorkalium, Fluorblei (vgl. diese S. oben), Cyankalium, Schwefelcyan-Kalium, kohlensaures, phosphorsaures, chlorsaures, salpetersaures, kieselsaures, mangansaures und einfach und zweifach chromsaures Kali, kohlensaures, boraxsaures, phosphorsaures, schwefelsaures und salpetersaures Natron, salpetersaurer Baryt und Strontian, saurer phosphorsaurer Kalk (Phosphorglas), boraxsaures Zinkoxyd, boraxsaures, phosphorsaures, schwefelsaures und salpetersaures Bleioxyd, phosphorsaures und salpetersaures Kupferoxyd, schwefelsaures Quecksilberoxydul und salpetersaures Silberoxyd. FARADAY.

Ueber die mit der Leitungsfähigkeit der tropfbaren Flüssigkeiten meistens verbundene Zersetzbarkeit durch den elektrischen Strom s. unten das Weitere.

c) Durch Erhitzen oder Exantliren *verdünnte Luft* ist leitend. Je freier der leere Raum über Quecksilber von Luft und Quecksilberdampf, mit um so schwächerem Licht durchdringt ihn die El. H. DAVY. Das möglichst vollständige Vacuum der Luftpumpe leitet bei weitem nicht so gut, wie Metalle; bei gröfserer Entfernung der metallischen Leiter geht die El. nicht durch dasselbe hindurch. HARRIS (*Pogg.* 41, 99). — Die torricellische Leere leitet nicht den Strom einer Volta'schen Säule. MASSON (*Institut Nr.* 249).

Der Strom eines Zink- Kupfer-Paares in Schwefelsäure-Wasser geht, wie sich aus der Zersetzung des in denselben gebrachten Iodkaliums

ergibt, langsam durch die Flamme der durch das Gebläse angefachten Kohle, des Wasserstoff- und Steinkohlen-Gases, des Weingeistes und Aethers, auch bei 1½ Zoll Entfernung der metallischen Leiter, und zwar durch die Kohlenflamme leichter, durch die des Steinkohlengases schwieriger, als durch die Weingeistflamme. Doch ist der Uebergang auch bei einer Säule von 20 Paaren sehr schwach, so dass die Spannung der Pole nicht abnimmt, weil sich die El. schneller wieder ersetzt, als sie abgeleitet wird. Die Flamme leitet die + El. besser, als die — El. Daher erfolgt die Leitung besser, wenn dem negativen Drathe durch Windungen eine gröfsere Oberfläche ertheilt wird, als umgekehrt; und wenn man den negativen Drath mit den Kohlen in Berührung setzt und den positiven in die Flamme derselben bringt, geht die El. besser über, als umgekehrt. Bringt man ferner in die Flamme, in welcher sich die 2 Polardräthe befinden, einen dritten Drath, der mit dem Erdboden in Berührung ist, so nimmt die Spannung des + Pols ab, weil die + El. vorzugsweise abgeleitet wird, die des — Pols zu. In der erhitzten Luft über der Flamme einer Argand'schen Weingeistlampe findet von einem Polardrath zum andern keine Leitung statt; ist aber der negative Drath mit dem messingenen Cylinder der Lampe verbunden, und taucht der spiralförmig gewundene positive Drath in die heifse Luft über der Flamme, so erfolgt Leitung; umgekehrt nicht, wegen der schwierigen Leitung der — El. ANDREWS.

Nichtleiter, Isolatoren (FARADAYS *dielektrische Körper*).

a) *Feste:* Diamant, Boron, Phosphor, Schwefel, Selen, Iod, — Schwefelmangan, Zinkblende, Wismuthglanz, Kupferwismuthglanz, Zinnober. FOX. — Mennige, Schwefelblei, Eisenoxyd-Oxydul, Eisenvitriol, Kupferoxyd, Cyanquecksilber, Cyansilber, (schwach geglühte?) Kohle von Eichenholz, WALCKER, — die (S. 275) genannten Stoffe, die durch Schmelzung leitend werden, FARADAY, — Oel, trockne Pflanzenfaser, Seide, Wolle und Haare.

Folgende Stoffe sind sowohl im starren als im geschmolzenen Zustande Nichtleiter: Phosphor, Schwefel, Boraxsäure, grünes Glas, Iodschwefel, Zweifach-Iodzinn, Realgar, Auripigment, Eisessig, Gemisch von Talg- und Oel-Säure, Campher, Naphthalin, künstlicher Campher, Talg, Cacaobutter, Wallrath, Fichtenharz, Sandarak, Schellack, Zucker und Coffein. FARADAY.

b) *Tropfbare Flüssigkeiten:* Aufser den so eben genannten: Brom, Chlor, schweflige Säure, DELARIVE.

Dreifach-Chlorarsenik und dessen Hydrat, und Zweifach-Chlorzinn. FARADAY. Olivenöl leitet die El. der Zambonischen Säule schlechter, als die übrigen fetten Oele; starres Talgfett leitet schlechter, als Oelfett; und festes thierisches Fett schlechter als flüssiges. ROUSSEAU (*Ann. Chim. Phys.* 25, 373).

c) *Elastische Flüssigkeiten.* Luft und die übrigen Gase unter gewöhnlichem Luftdruck und bei gewöhnlicher Temperatur sind völlige Nichtleiter. Sie werden um so leitender, je mehr sie verdünnt werden.

Ein ringsum mit Nichtleitern umgebener leitender Körper wird *isolirt* genannt.

Methoden, die Leitungsfähigkeit der Körper für El. von geringer Spannung zu finden: WOLLASTON (*Phil. Transact.* 1823, 20); ROUSSEAU (*Ann. Chim. Phys.* 25, 373).

Zwischen Leitern und Nichtleitern besteht nur ein gradweiser Unterschied. El. von gröfserer Spannung der Elektrisirmaschine und, nur in geringerem Grade, die einer 150 paarigen Säule wird auch von Eis geleitet, und noch besser von Iodkalium. Die Mittheilung einer El. bewirkt zuerst in den Leitern und Nichtleitern einen Polarisationszustand seiner Theilchen, eine elektrische Vertheilung, so dass das der in ein Theilchen einströmenden El. zunächst liegende Theilchen des Körpers die entgegengesetzte El. annimmt, das folgende die gleiche, das folgende die entgegengesetzte

u. s. w., durch die ganze Masse. Hierauf folgt elektrische Entladung der benachbarten Theilchen; je schneller und bei je geringerer elektrischer Spannung dieselbe vor sich geht, desto besser leitet der Körper, je langsamer und nur bei starker Spannung, desto mehr isolirt er. Leiter können nicht bleibend polarisirt werden; Isolatoren dagegen halten den Polarisationszustand fest. FARADAY.

3. Die Elektricitäten befinden sich in den Körpern entweder im Zustande der Ruhe oder der Bewegung.

a. *In der Ruhe;* PELTIER's *statische Elektricität.*

α. Man kann in isolirten *Leitern* positive oder negative El. in verschieden groſser Menge anhäufen. Je mehr diese Menge im Verhältniss zur Oberfläche des Leiters beträgt (es ist gleichgültig, ob der Leiter hohl oder massiv ist), desto gröſser ist dessen *elektrische Spannung* oder *Tension,* desto gröſseres Bestreben hat die angehäufte El., den Leiter zu verlassen, sich mit der entgegengesetzten El. der Umgebung zu vereinigen, und mit dieser gröſsern Spannung möchte auch raschere Bewegung bei der Ableitung der El. verknüpft sein.

β In einem *Isolator* sind, weil die Anhäufung der einen El. an einem Puncte desselben das Hervortreten der andern am entgegengesetzten Puncte durch Polarisation bewirkt, immer beide Ell. zugleich vorhanden, mit um so gröſserer Spannung, je mehr ihre Menge im Verhältniss zur Oberfläche beträgt, und dieselben hängen dem Isolator sehr fest an, so dass sie sich durch Berührung mit Leitern, wenn diese nicht die ganze Oberfläche bedecken, nur allmälig ableiten lassen.

b. *In der Bewegung.* PELTIERS *dynamische Elektricität.* Die beiden aus 2 Quellen oder 2 damit beladenen Leitern ausgehenden Ell. kommen sich in einem Leiter entgegen, um sich zu vereinigen und erzeugen so einen *elektrischen Strom.*

Chemische Verhältnisse.

I. *Verhältnisse der beiden Elektricitäten gegen einander.*

Die beiden Elektricitäten sind mit einer sehr groſsen Affinität gegen einander begabt; sie äuſsern ein sehr groſses Bestreben sich zu vereinigen. Aus ihrer Vereinigung entspringt die *ruhende Elektricität,* welche, der elektrochemischen Ansicht gemäſs, nichts anders ist, als Licht und Wärme.

Durch verschiedene Veranlassungen wird die in allen Körpern enthaltene ruhende El. wieder in die positive und

negative El. zerlegt, die an verschiedenen Puncten in Freiheit gesetzt werden.

1. Verbindung der beiden Elektricitäten mit einander.

Nähert man einen Körper, in welchem positive El. angehäuft ist, einem andern, mit negativer El. beladenen, so erfolgt Verbindung derselben und zwar, wenn beide Ell. im entsprechenden Verhältnisse vorhanden waren, so, dass beide Körper nicht mehr elektrisch erscheinen. Bei dieser Vereinigung entsteht Licht, Wärme und magnetische Erscheinungen. Isolatoren, welche sich der Verbindung der Ell. entgegensetzen, werden mit Gewalt durchbrochen.

Das Bestreben der beiden Ell., sich zu vereinigen, äufsert sich, wenn die 2 Körper, in welchen sie sich befinden, beweglich und durch Luft getrennt sind, durch eine Annäherung dieser Körper; oder: entgegengesetzt elektrisirte Körper ziehen einander an.

Sind die 2 Körper durch eine dünne Schicht eines Nichtleiters getrennt, so durchbrechen die 2 Elektricitäten denselben, wofern sie hinreichende Spannung besitzen, und es zeigt sich ein von einem Knall begleiteter Funken. *Elektrischer Schlag.* Die Dauer eines elektrischen Funkens beträgt nach WHEATSTONE nur $\frac{1}{1152000}$ Secunde. Ist der Nichtleiter fest, wie Glas, so wird er durchbohrt; dasselbe erfolgt sogar mit Halbleitern und guten Leitern, wie mit einem Kartenblatt oder Stanniol, wenn sie sich, mit Luft umgeben, in einer dünnen Schicht zwischen den 2 entgegengesetzt elektrisirten Leitern befinden; beim Kartenblatt zeigen sich die Ränder des entstandenen Loches sowohl gegen den negativ, als gegen den positiv elektrisch gewesenen Leiter zu aufgeworfen; beim Stanniol zeigen sich nach MOLL (*J. Phys* 90, 396) oft 2 Löcher, nach entgegengesetzten Richtungen hin aufgerissen, wie wenn sich die negative El. einen andern Durchgang gebahnt hätte, als die positive.

Das Licht des Funkens ist verschieden gefärbt, theils je nach der verschiedenen Dichte des elastischen Mediums, theils je nach der Natur desselben. H. DAVY (*Ann. Chim. Phys*, 20, 168); GROTTHUSS (*Schw.* 14, 163); FARADAY.

Erfolgt die Verbindung der 2 Ell. mittelst eines mit beiden Körpern in Berührung gebrachten Leiters, und ist die Menge der sich vereinigenden Ell. bedeutend, so wird dieser heifs bis zum lebhaftesten Glühen und Schmelzen. Platindrath und Eisendrath schmelzen im Kreise starker Volta'scher Säulen; umgibt man den Drath mit Wasser, so kommt dieses ins Kochen. Eine gleiche Menge gemeiner El. erhitzt einen Drath gleich stark, welches auch ihre Spannung sei. HARRIS. — Ströme verschiedener Volta'scher Säulen, welche eine gleich starke Ablenkung der Magnetnadel bewirken, erhitzen den Leitungsdrath gleich stark; wenn ein Drath von 0,1 Meter Länge 20° Ablenkung bewirkt, und sich um 10° erhitzt, so erhitzt sich ein mehrere Meter langer Drath, wenn durch angemessene Verstärkung der Säule seine ablenkende Kraft auf 20° gebracht ist, ebenfalls um 10°. Bei einerlei Drath nimmt mit Verstärkung der Säule die Erhitzung in rascherem Verhältniss zu, als seine ablenkende Kraft auf die Nadel; beträgt die Ablenkung das Doppelte so ist die Erhitzung das 3fache. Bei verschiedener Dicke des Drathes nimmt seine Erhitzung in stärkerem Verhältnisse zu, als seine Durchschnittsfläche abnimmt; beträgt letztere die Hälfte, so ist die Erhitzung die 3fache. PELTIER. — Ist der Schliefsungsdrath der Volta'schen Säule aus 3 Stücken von Platin und 3 von Silber, abwechslungsweise zusammengelöthet, so erglü-

hen blofs die Platinstücke; ist 1 Platindrath mit 1 Silberdrath verbunden, so kommt blofs ersterer ins Glühen; ebenso Platin mit Zink oder Gold; bei Platin und Zinn oder Blei schmelzen letztere Metalle an der Löthstelle, ehe das Platin zum Glühen kommen kann, doch ist auch hier vorzugsweise Erhitzung des Platins anzunehmen; bei Platin und Eisen wird zuerst das Platin glühend, dann vorzugsweise das Eisen; ist das Eisen mit Gold oder Zink verbunden, so erglüht das Eisen; das Zink erhitzt sich stärker als das Silber, und das Kupfer stärker als das Gold. Je schlechter die Metalle leiten, desto mehr erhitzen sie sich, und sie folgen sich nach diesen Versuchen, mit den leitendsten angefangen, in folgender Ordnung: Silber, Zink, Gold, Kupfer, Eisen, Platin; in höherer Temperatur scheint das Eisen schlechter zu leiten, als das Platin, daher ersteres später am stärksten glüht. CHILDREN (*Schw.* 16, 359). — Steht concentrirte Chlorcalciumlösung mit dem + Pol einer starken Volta'schen Säule durch einen dicken Drath in Verbindung, mit dem — Pol durch einen dünnen Platindrath, so erglüht letzterer und schmilzt in sich rasch folgenden Tropfen in die Auflösung ab; führt aber der dünne Drath die + El. zu, so glüht er zwar, schmilzt aber nicht. HARE. — Ein Metall erhitzt sich um so stärker, je schlechter es leitet und je geringer seine Wärmecapacität. RIES (*Pogg.* 44, 78).

Ist ein Zinkdrath mit einem Eisen- oder Kupfer-Drath zusammengelöthet, so erhitzt sich die Löthstelle stärker, wenn das Zink mit dem negativen, als wenn es mit dem positiven Pole der Säule verbunden wird. Ist Kupfer an Wismuth gelöthet, so erhitzt sich die Löthstelle, wenn das Kupfer mit dem positiven, aber sie erkältet sich, wenn es mit dem negativen Pole in Berührung ist. Umgekehrt verhält sich das Kupfer mit Antimon, wo die Erkältung eintritt, wenn das Kupfer die positive El. zuführt; Antimon und Wismuth geben die stärksten Temperaturänderungen, und zwar Erhitzung der Löthstelle, wenn die positive El. vom Antimon zugeführt wird, und Erkältung im umgekehrten Falle. PELTIER.

[Manche Metalle, vorzüglich Antimon, scheinen die + El. besser zu leiten als die — El., und andere, wie vorzüglich Wismuth die — El. besser als die + El.; ist das Antimon mit dem + Pol verbunden, das Wismuth mit dem — Pol, so leitet ersteres die + El. und letzteres die — El. bis zur Löthstelle, und aus der Vereinigung der Ell. erfolgt Erhitzung derselben; ist dagegen das Antimon mit dem — Pole verbunden, so zerlegt sich die Wärme der Löthstelle in + El., welche durch das diese besser leitende Antimon zum — Pol und in — El., welche durch das diese besser leitende Wismuth zum + Pol geht, die Vereinigung der Ell. und Wärmeentwicklung erfolgt da, wo das Antimon mit dem — und das Wismuth mit dem + Pol in Berührung ist, aber die Löthstelle erkältet sich durch Zersetzung eines Theiles ihrer Wärme.]*).

Die Erkältung der Löthstelle beträgt 3° R.; Wasser in ein daselbst angebrachtes Loch gebracht gefriert, wenn die Stange zuvor auf 0° abgekühlt ist, in 5 Minuten. Bei längerer Dauer des Versuchs steigt wieder die Temperatur derLöthstelle, weil sich das Wismuth allmälig (viel eher als das Antimon) erhitzt, und seine Wärme der Löthstelle mittheilt. LENZ.

Kupferne Polardräthe einer 160 paarigen Daniell'schen Batterie lassen sich allmälig $\frac{1}{8}$ und $\frac{1}{4}$ Zoll von einander entfernen, und der el. Strom geht doch in einem Flammenbogen über (welcher wahrscheinlich feine Theilchen des Leiters mit überführt). Hierbei erglüht jedesmal blofs der mit dem + Pole verbundene Drath; eben so verhält sich Messing-, Eisen- oder Platin-Drath. GASSIOT (*Phil. Mag. J.* 13, 436; auch *Pogg.* 46, 330). [Dieses würde beweisen, dass die — El. vom Flammenbogen bes-

*) Alle in eckige Klammern eingeschlossene Sätze enthalten Erklärungen nach meiner (*Pogg.* 44, 1) vorgelegten Theorie, die, sie möge sich bewähren, oder nicht, immer als ein Leitfaden dienen möchte, um, so Vieles auch noch unerklärt bleibt, sich einigermaafsen durch das Chaos im Gebiete der El.-Lehre hindurch zu winden.

ser geleitet wird, als die + El., und dass daher die beiden Ell. im + Drath zusammentreffen.]

Kohle, die Pole des Deflagrators verbindend, strahlt so viel Licht aus, wie 1600 Kerzenflammen. Hare.

Geht die Richtung des die Ell. verbindenden Leiters von Nord nach Süd, und befindet sich in seiner Nähe, parallel mit ihm, eine Magnetnadel, so verändert diese ihre Richtung, selbst wenn die in dem Leiter sich vereinigenden Ell. eine sehr geringe Spannung haben, wenn nur ihre Menge hinreichend grofs ist. Tritt die + El. in das nördliche Ende des Leiters, und die — El. in sein südliches Ende, und befindet sich die Magnetnadel über dem Leiter, so wendet sich ihr Nordpol nach West; ist sie unter ihm, nach Ost; steht die Nadel in gleicher Höhe mit dem Leiter auf seiner östlichen Seite, so geht ihr Nordpol in die Höhe, während sich derselbe nach unten neigt, wenn sich die Nadel auf der westlichen Seite des Leiters befindet. Man kann annehmen, dass sich in dem Leiter die beiden Ell. schraubenförmig und in entgegengesetzten Richtungen gegen einander bewegen; die + El. windet sich rechts und stöfst den Nordpol der Magnetnadel ab, die — El. windet sich links und stöfst den Südpol ab. Oerstedt. — Um den Drath, durch welchen der el. Strom geht, läuft der eine Pol einer beweglichen Magnetnadel fortwährend nach der einen Richtung herum, und eben so, bei einer andern Stellung, der andere Pol nach der andern Richtung. Faraday. Ein schraubenförmig gewundener Metalldrath verhält sich, so lange der el. Strom durchgeht, wie ein Magnet, und zeigt an einem Ende der Schraube den Nord- am andern den Süd-Pol. Ampère u. Arago.

Diese Wirkungen zeigt vorzüglich die galvanische El. wegen ihrer gröfseren Quantität; aber auch die gemeine El. wirkt auf den Magnet, wenn sie vom Conductor zum leitenden Drath nicht in Funken, sondern durch feine Spitzen, oder feuchten Faden, oder verdünnte Luft übergeht. Colladon (*Pogg.* 8, 336), Nörrenberg (*Zeitschr. Ph. Math.* 3) Faraday. Gleiche Mengen von El., die sich in der gegebenen Zeit im Leiter vereinigen, wirken gleich stark auf den Magnet, welches auch ihre Spannung sei. Also zeigt die Ablenkung der Magnetnadel die absolute Menge von El. an, die durch den Leiter strömt. Faraday.

Elektrischer Multiplicator oder *Galvanometer*, von Schweigger erdacht: Eine Magnetnadel (oder auch mehrere mit entgegengesetzten Polen über einander befestigt), an einem zarten Faden aufgehängt, mit 100 oder mehreren 100 Windungen eines mit Seide übersponnenen Kupferdrathes umgeben. Indem der el. Strom, der den Enden des Galvanometerdrathes mitgetheilt wird, so vielmal die Nadel umkreist, so summiren sich die Wirkungen, die ein jedesmaliger Umlauf auf die Nadel hervorbringt, und auch eine geringe Menge von El. bewirkt Ablenkung der Nadel. Schweigger (*Schw.* 31, 1; 32, 320); Oerstedt (*Schw.* 52, 14); Nörrenberg (*Zeitschr. Phys. Math.* 3); Becquerel (*Pogg.* 2, 206); Nobili (*Pogg.* 8, 338; 20, 213); Nervander (*Ann. Chim. Phys.* 55, 156).

Der el. Strom zeigt aufser der *deviirenden* oder *ablenkenden* Wirkung, die er auf die Magnetnadel ausübt, auch eine *magnetisirende*. Umgibt der Drath, durch welchen der el. Strom geht, schraubenförmig eine Eisenmasse, so erscheint diese sehr magnetisch, so lange der Strom dauert. Stahl behält auch nach dem Aufhören des Stroms einen Theil des erregten Magnetismus. Auch aufserhalb der Schraube, parallel neben ihr liegend, erhält der Stahldrath Magnetismus, nur schwächer und mit umgekehrten Polen. Umgebung desselben mit einer Glasröhre hindert nicht den elektromagnetischen Einfluss. Ampère u. Arago.

2. Zersetzung der ruhenden Elektricität in ihre 2 entgegengesetzten Arten; Elektricitätsentwicklung.

A. Elektricität durch Vertheilung.

Ist ein mit der einen El., z. B. mit der positiven beladener Leiter von einem andern, welcher nur ruhende El. enthält, durch einen Nichtleiter, wie durch Luft, Glas, Firniss u. s. w. getrennt, so bewirkt das Bestreben der positiven El. des ersten Leiters, sich mit negativer zu vereinigen, dass sich ein Theil der ruhenden El. des zweiten Leiters in seine 2 Bestandtheile trennt, von welchen die negative El. sich in denjenigen Theil des zweiten Leiters begibt, welcher dem ersten am nächsten liegt, während in den entfernteren Theilen die positive El. frei erscheint.

Weil demnach die eine El. in dem blofs ruhende El. enthaltenden Körper die entgegengesetzte hervorruft, und sich damit zu verbinden strebt, so ziehen elektrisirte Körper auch solche an, welche blofs ruhende El. enthalten. Dagegen stofsen 2 in der Luft befindliche und leicht bewegliche Körper einander scheinbar ab, weil sie von denjenigen Theilen der Luft angezogen werden, welche noch nichts von ihrer El. enthalten, also am ersten mittelst Vertheilung die entgegengesetzte El. herzugeben vermögen. Dieses ist am meisten bei der aufserhalb der 2 elektrisirten Körper befindlichen Luft der Fall, am wenigsten bei der zwischen sie gelagerten.

Ist die Spannung der positiven El. im ersten Leiter und die dadurch hervorgerufene negative im zweiten hinreichend grofs, so durchbrechen sie den dazwischenliegenden Nichtleiter als ein Funken (sogenannter *einfacher elektrischer Funken*) oder Lichtbüschel und vereinigen sich, und es bleibt jetzt in beiden Leitern positive El. von geringerer Spannung übrig, als dieselbe zuvor im ersten Leiter zeigte.

Verbindet man, ehe diese Vereinigung erfolgt ist, den zweiten Leiter an dem Ende, welches freie positive El. zeigt, mittelst eines andern Leiters mit dem Erdboden, so geht die positive El. in denselben über, und es bleibt die negative El. im zweiten Leiter zurück. Hierauf beruht die Theorie des *Elektrophors,* des *Condensators* und der *Leidner Flasche.*

B. Magneto-Elektricität.

Schiebt man in eine Metallspirale, welche mit dem Galvanometer verbunden ist, einen Pol eines Magneten, so erfolgt vorübergehende Ablenkung und zwar entgegengesetzte, je nachdem es der Nord- oder Süd-Pol ist. Umwickelt man einen hufeisenförmigen Magnet oder dessen hufeisenförmigen Anker spiralförmig mit einem mit Seide umsponnenen Drath, amalgamirt dessen beide zugespitzte Enden und nähert sie so, dass sie lose gegen einander federn, so springt beim raschen Abreifsen des Ankers von den Spitzen, die sich durch die Erschütterung etwas von einander entfernt haben, ein el. Funken über. Faraday. — Bei der *magneto-elektrischen Maschine* von Pixii, Saxtorph u. s. w. ist der feststehende hufeisenförmige Anker mit Drath umwunden; der Hufeisenmagnet befindet sich in rasch rotirender Bewegung, so dass seine 2 Pole abwechslungsweise mit den 2 Enden des Ankers in Berührung kommen. Der el. Strom bewegt sich in der Spirale mit jeder halben Umdrehung in

der entgegengesetzten Richtung; aber mittelst des *Commutators* lässt sich bewirken, dass beim Ausströmen der El. aus den Enden der Spirale alle + El. einem Leiter und alle — El. einem andern zugeführt wird.

Induction. 2 schraubenförmige Spiralen von mit Seide, Gummilack oder Federharz überzogenem Drath, nach derselben Richtung gewunden, parallel nebeneinander oder in einander. Leitet man durch die eine Spirale, die Hauptspirale, einen elektrischen Strom, so geht beim ersten Eintritt desselben ein Strom nach entgegengesetzter Richtung durch die Nebenspirale; im Moment, wo der Strom in der Hauptspirale unterbrochen wird, geht ein Strom in derselben Richtung, wie er durch die Hauptspirale ging, durch die Nebenspirale. Umgibt die Nebenspirale einen Eisen-Cylinder oder besser ein Bündel von mit Seide umsponnenen feinen Eisenstäben, so zeigt der Strom der Nebenspirale eine auffallende Stärke. FARADAY.

C. Capillaritäts-Elektricität?

Ist das eine Ende des Galvanometer-Drathes mit einem Platinlöffel verbunden, der eine Flüssigkeit hält, das andere mit einer Zange, worin ein poröser Körper (*App.* 1), so erfolgt beim Eintauchen desselben in die Flüssigkeit ein el. Strom, der so lange dauert, bis der Körper ganz durchnässt ist. Bei Salzsäure oder Salpetersäure und Platinschwamm geht + El. vom Schwamm durch das Galvanometer zur Säure; bei Salpetersäure oder verdünnter Schwefelsäure und Kohle, dauert der Strom gegen 2 Stunden und in umgekehrter Richtung. BECQUEREL. — Bei der Kohle ist chemische Wirkung denkbar, und auch bei Platinschwamm, wenn er nicht hinreichend geglüht war. GM.

D. Elektricität der Sonnenstrahlen?

Scheint die Sonne auf eine völlig trockne Glastafel, so wird diese elektrisch; eine zweite, auf welche das Licht durch die erste fällt, wird es nicht; eben so wenig bewirkt Erhitzung durch Feuer Elektricität. MATTEUCCI.

E. Krystallelektricität.

Mehrere Krystalle zeigen während des Erwärmens an entgegengesetzten Enden die entgegengesetzten Elektricitäten; während des Erkaltens werden diejenigen Enden, welche beim Erwärmen positiv elektrisch waren, negativ und umgekehrt.

Die Krystallelektricität zeigen: Turmalin, AEPINUS, Topas, CANTON, Axinit, BRARD, Boracit, Prehnit (nach v. KOBELL, (*Kastn. Arch.* 13, 388) sowohl strahliger als fasriger), Sphen, Zinkglas und Mesotyp HAUY, (und zwar nach BREWSTER grönländischer Mesotyp, Skolezit und Mesolith), Bergkrystall, Amethyst, Weinsäure, Seignettesalz und gemeiner Zucker, BREWSTER, Rhodizit (boraxsaure Bittererde), G. ROSE, einfach weinsaures Kali, HANKEL und in schwachem Grade Milchzucker, BÖTTGER (*Pogg.* 43, 659). — Aufserdem nennt BREWSTER als krystallelektrisch: Diamant, Schwefel, schwefelsaures Ammoniak, kohlensaures Kali, chlorsaures Kali, Schwerspath, Cölestin, Kalkspath, Flussspath, Bittersalz, schwefelsaures Bittererde-Natron, Beryll, Iolith, Diopsid, Vesuvian, Granat, Analcim, Rauschgelb, Bleispath, Eisenvitriol, blausaures Eisenoxydulkali, Sublimat, kleesaures Ammoniak, Citronsäure und Blei-

zucker. — Da jedoch Brewster blofs untersuchte, ob diese Körper nach dem Erhitzen in der Flamme überhaupt El. zeigten, die auch von andern Ursachen herrühren könnte, so bezweifelt Hankel, der die meisten derselben untersuchte und nicht krystallelektrisch fand, die Richtigkeit der Angabe.

Die meisten hierher gehörigen Krystalle sind unsymmetrisch, d. h. sie zeigen an den einander entsprechenden Enden verschiedenartige Flächen. — Aufserdem macht Hankel darauf aufmerksam, dass Bergkrystall im festen und einfach weinsaures Kali, Seignettesalz und gemeiner Zucker im gelösten Zustande nach Biot die circulare Polarisation des Lichtes zeigen.

Die Turmaline werden in der Regel um so stärker elektrisch, je weniger dunkel gefärbt und je weniger sie im Innern zerklüftet sind. G. Rose (*Pogg.* 39, 320). Manche zeigen die El. blofs beim raschen Erhitzen und Erkälten; kleine Turmaline werden leichter elektrisch als grofse und Bruchstücke leichter als ganze Krystalle. Becquerel. Sogar das zarteste Pulver des Turmalins ist krystallelektrisch, so dass es beim jedesmaligen Erwärmen unter einander und an der Unterlage anklebt. Brewster. — Beim Erwärmen zeigt dasjenige Ende der Säule + El., welches entweder blofs eine gerade Endfläche hat, oder blofs die 3 Flächen des primitiven Rhomboeders, oder beide Arten von Flächen zugleich, oder daneben auch die durch Abstumpfung der Scheitelkanten des Rhomboeders entstehenden Flächen; und das Ende zeigt — El., welches entweder neben der geraden Abstumpfungsfläche noch die 3 zuletzt genannten Flächen, oder neben den 3 Flächen des primitiven Rhomboeders noch die 3 eines minder stumpfen besitzt. Köhler (*Pogg.* 17, 146). — Nur während des Erwärmens und Erkältens des Turmalins zeigt sich El.; so lange die Temperatur nach dem Erhitzen stationär erhalten wird, zeigt sich keine; so wie die Temperatur abnimmt, stellt sich rasch die entgegengesetzte El. ein. Wird blofs ein Ende erhitzt, so zeigt blofs dieses El., welche von diesem Ende zum kalten allmälig bis auf 0 abnimmt; beim Erkalten des erhitzten Endes erhält es die entgegengesetzte El., welche von da bis zum kalten Ende allmälig abnimmt. Erhitzt man das eine Ende, während das andere erkältet wird, so zeigen beide Enden dieselbe El. Bergman (*Opusc.* 5, 402), Becquerel.

Reibt man das Ende des Turmalins, welches beim Erhitzen + elektrisch wird, mit Wolle, so wird es jetzt um so stärker elektrisch, weil auch die Reibung + El. des Turmalins hervorruft; dagegen wird das entgegengesetzte Ende beim Reiben mit Wolle nicht elektrisch, weil sich die durch Reibung erzeugte + El. und die durch die Erwärmung erzeugte — El. aufheben. P. Erman (*Pogg.* 26, 607).

Beim Boracit werden die 4 Ecken des Würfels, welchen die Tetraederflächen fehlen, beim Erwärmen +, die 4 andern diagonal entgegengesetzten, welche mit den Tetraederflächen versehen sind, — elektrisch. Köhler. — Bei den Dodekaedern des Rhodizits werden die 4 Ecken (Rhomboederscheitel), welche Tetraederflächen besitzen, beim Erhitzen +, die 4 entgegengesetzten, denen diese Flächen fehlen, — elektrisch. G. Rose.

Die kurze Säule des Zinkglases ist am einen Ende mit den Flächen eines Rectanguläroktaeders, am andern mit denen eines Rhombenoktaeders versehen; ersteres wird beim Erwärmen +, letzteres —. Köhler.

Brasilischer Topas wird deutlich elektrisch, sibirischer schwach, sächsischer gar nicht; beim Erwärmen zeigt sich — El. an beiden Enden der Säule, und + El. an sämmtlichen Seitenflächen. P. Erman.

Skolezit und Mesolith, durch Erhitzen ihres Krystallwassers beraubt und zu Pulver zerfallen, zeigen sich doch noch krystallelektr. Brewster.

Das einfach weinsaure Kali krystallisirt in geraden rhombischen Säulen, aber mit 2 auf die scharfen Seitenkanten gesetzten Flächen zugeschärft, unten gerade abgestumpft. Ersteres Ende zeigt schon beim gelinden Erwärmen — El., beim Erkalten +; das andere umgekehrt. Hankel.

Die Ableitung der Krystallelektricität von einem der Volta'schen Säule ähnlichen Bau des Krystalls hat das gegen sich, dass der Krystall

eine homogene chemische Verbindung ist, während zu einer Volta'schen Säule eine mechanische Vereinigung heterogener Stoffe erforderlich ist.

F. Thermo-Elektricität.

Ist in einem metallischen Bogen eine Stelle stärker erhitzt, so erfolgt in ihm ein elektrischer Strom in folgenden Fällen: a) wenn der Bogen aus einerlei Metall besteht, und die Erhitzung einer Stelle nach der einen Seite zu in rascherem Verhältnisse abnimmt, als nach der andern; und b) wenn er aus 2 Metallen besteht, und die eine Verbindungsstelle derselben erhitzt wird.

a. Bei einerlei Metall.

Ein Metalldrath, mit den beiden Enden des Galvanometers verbunden, gibt keinen el. Strom, wenn man ihn in der Mitte erhitzt; ist dagegen jedes Ende des Galvanometers mit einem Drath eines Metalles verbunden, und erhitzt man das Ende des einen Drathes und drückt es schnell an das kalte Ende des andern, so erfolgt eine, durch die Ablenkung des Galvanometers zu erkennende el. Strömung. Die Richtung und Stärke derselben ist je nach der Natur des angewandten Metalles verschieden. Bei den sogenannten *positiv thermoelektrischen Metallen* (Wismuth, Platin, Gold, Silber, Kupfer u. s. w.) geht die + El. vom kalten Metallstück durch das Galvanometer zum heifsen, bei den *negativ thermoelektrischen* dagegen (Zink, Eisen, Antimon) vom heifsen zum kalten. Je erhitzter das eine Ende, desto stärker der el. Strom. Den stärksten Strom erregt bei gleicher Erhitzung nach Yelin Wismuth, dann folgt Antimon, dann Zink, Silber, Platin, Kupfer, Messing, Gold, Zinn und zuletzt Blei; doch ist diese Ordnung nach Nobili wohl nur für gewisse Temperaturen die richtige.

Auch ein einfacher Platindrath, der mit dem Galvanometer verbunden ist, gibt beim Erhitzen einen el. Strom, wenn er an einem Puncte zu einem Knoten verdickt ist, und man ihn neben diesem erhitzt; weil die stärkere Abkühlung durch den Knoten eine ungleiche Vertheilung der Wärme nach beiden Seiten hin bewirkt, und zwar geht hier die + El. vom Knoten durchs Galvanometer zum erhitzten Theil. — 2 blanke Kupferdräthe erregen keine so starke El., als mit Oxyd oder einer dünnen Schicht Silber oder Gold bedeckte, weil der Ueberzug den Uebergang der Wärme in das kalte Ende und damit die gleichförmige Vertheilung der Wärme erschwert. Becquerel. — Das Quecksilber ist nach Matteucci und Delarive nicht, nach Peltier (*Pogg* 44, 630) sehr schwach thermoelektrisch.

[Manche Metalle, wie Antimon, Eisen, Zink leiten die + El. besser, als die — El., andere, wie Platin, Kupfer, Silber verhalten sich umgekehrt. Mit dem Erhitzen eines Metalles nimmt seine Leitungsfähigkeit für El. überhaupt ab; aber in höherem Grade für die, welche es schlechter leitet, als für die andere. Berührt ein an seinem Ende erhitztes Metallstück ein kaltes, so nimmt die Wärme vom erhitzten Ende nach dem mit dem Galvanometer verbundenen desselben Metallstückes allmälig ab, dagegen nach dem kalten Ende des andern Metallstückes plötzlich. Daher ist in erhitztem Platin die Leitkraft für die + El., da es diese schon in der Kälte schlechter leitet, und im erhitzten Antimon umgekehrt, die für die — El. vorzugsweise geschwächt. Die am Ende des Metallstücks angehäufte Wärme sucht sich durch den ganzen Metallbogen gleichförmig zu verbreiten, vermag dieses jedoch als Ganzes nur langsam; ihre beiden Bestandtheile, d. h. die 2 Ell., würden den Bogen rasch durchströmen. Da nun von dem heifsesten Puncte aus die Leitkraft

nach den beiden Seiten eine verschiedene ist, so zersetzt sich die Wärme, und es geht beim Platin die + El. vom heifsen Ende in das kalte und von da ins Galvanometer über und die negative durch das heifse, und daher die + El. vorzüglich schlecht leitende, Metallstück ins Galvanometer über, so dass sich die 2 Ell. im kälteren Theile des Metallbogens wieder zu Wärme vereinigen. Beim Antimon, als einem die + El. besser leitenden Metalle, ist die Richtung des Stromes entgegengesetzt. Dieses dauert so lange, bis durch den Uebergang von Wärme in das kalte Ende die Wärme vom heifsesten Punct aus nach beiden Richtungen hin gleich allmälig abnimmt, und also kein Grund mehr vorhanden ist, dass die + El. diesen und die — El. den andern Weg einschlägt; und desshalb erfolgt auch keine Strömung, wenn ein zusammenhängender Metallbogen an irgend einem Puncte erhitzt wird.] Vgl. S. 278.

Auch wenn das erhitzte Ende vom kalten durch einen im glühenden Fluss befindlichen Körper getrennt ist, erfolgt elektrische Strömung nach denselben Richtungen. Bringt man zwischen 2 etwas von einander entfernten Platindräthen Borax, kohlensaures Natron, kohlensaures Kali, Chlorkalium, Iodkalium, schwefelsaures Natron oder Chlorstrontium in glühenden Fluss, und erhitzt den einen Drath stärker, als den andern, so geht die + El. vom kälteren Drath durchs Galvanometer zum heifseren Drath. Der Strom ist hinreichend stark, um unter günstigen Umständen Iodkalium zu zersetzen. Verbindet man 5 Platindräthe durch geschmolzene Boraxkügelchen und erhitzt die 4 Enden der Platindräthe immer rechts vom Borax, so erhält man einen Strom, der, wenn man ihn durch verdünnte Schwefelsäure mittelst feiner Dräthe leitet, Gas entwickelt. Der Borax und die übrigen Salze erleiden hiebei keine chemische Veränderung. Selbst Boraxsäure, die ein schlechterer Leiter ist, gestattet deutliche el. Strömung. Ist das kohlensaure Natron nicht völlig geschmolzen, so zeigt der Strom die umgekehrte Richtung. Trennt Glas die beiden Platindräthe, so geht die + El. bei dünner Glasschicht, oder bei dicker aber stark erhitzter, vom heifsen Platin durchs Galvanometer zum kalten; aber bei dicker Glasschicht und mäfsiger Hitze umgekehrt. Auch ein stark erhitztes Glimmerblättchen, zwischen die Platindräthe eingeschaltet, gestattet, dass ein wenig + El. vom kälteren Drath durchs Galvanometer zum heifseren geht. Andrews. — Auch in (nicht glühend) geschmolzenem phosphorsauren Natron-Ammoniak, schwefelsauren Kupferoxyd-Kali, entwässerten essigsauren Natron, salpetersauren Ammoniak, Borax, doppelt chromsauren Kali, essigsauren Kali und salpetersauren Natron geben 2 ungleich erhitzte Platindräthe die el. Strömung, und zwar in dem ersten dieser Salze die stärkste, im letzten die schwächste. R. Böttger (*Pogg.* 50, 53). — Taucht man einen heifsen und einen kalten Platindrath, die mit dem Galvanometer verbunden sind, in Wasser, oder übergiefst man in demselben Gefäfs den einen Drath mit heifsem, den andern mit kaltem Wasser, so geht eine kurze Zeit hindurch + El. vom kalten Drath durch das Galvanometer zum heifsen. Nobili.

b. Bei zwei Metallen.

Sind 2 Stücke verschiedener Metalle, die am Galvanometer befestigt sind, durch Löthung oder innige Berührung verbunden, so tritt ein el. Strom ein, sobald die Berührungsstelle eine andere (höhere oder niedrere) Temperatur besitzt, als der übrige Metallbogen. Seebeck. Die Stärke des Stroms scheint mit der Temperaturdifferenz in geradem Verhältnisse zu stehen. Die Richtung desselben hängt von der Natur der Metalle ab, und sie lassen sich in einer *thermoelektrischen Reihe* aufführen, in welcher jedes Metall, mit einem rechts stehenden verbunden, — El., und, mit einem links stehenden verbunden, + El. von seinem erhitzten Puncte aus ins Galvanometer strömen lässt, wenn die Verbindungsstelle erhitzt, und umgekehrt, wenn sie erkältet wird. Am kräftigsten wirkt die Verbindung von Wismuth und Antimon, da diese Metalle an den Enden der Reihe liegen.

Nach YELIN: Wismuth, Silber, Platin, Kupfer, Gold, Zinn, Blei, — Zink, Eisen, Antimon.

Nach BECQUEREL: Wismuth, Platin, Blei, Zinn, Gold, Silber, Kupfer, — Zink, Eisen, Antimon.

Nach CUMMING: Bleiglanz, Wismuth, Quecksilber und Nickel, Platin, Palladium, Kobalt, kupferhaltiges Silber und Mangan, Zinn, Blei, Messing, Rhodium, Gold, Kupfer, Osmiumiridium, Silber, — Zink, Kohle, Graphit, Eisen, Arsenik, Antimon.

Der Strich trennt die thermopositiven Metalle von den negativen; das *und* vereinigt 2 Metalle von gleichem thermoelektrischen Vermögen. Die abweichenden Angaben lassen vermuthen, dass sich die Richtung des Stromes je nach Unreinigkeiten der Metalle und je nach verschiedenen Temperatur-Differenzen verschieden verhält. Dass letzteres der Fall sein kann, ergibt sich aus Folgendem:

Bei mäfsiger Erhitzung von Eisen mit Kupfer, Silber, Gold, Messing oder Zink geht die + El. vom Eisen durch das Galvanometer zum Kupfer u.s.w., bei stärkerer vom Kupfer u. s. w. zum Eisen. CUMMING. Die Umdrehung der Richtung des Stroms findet beim Kupfer und Eisen in der Dunkelrothglühhitze statt. BECQUEREL. — Zink mit Gold gibt bei 70° einen schwachen Strom, der vom Zink durch das Galvanometer zum Gold geht; bei 150° hört der Strom auf, bei 180° fängt ein entgegengesetzter Strom an, der bei 275° sehr stark ist. Umgekehrt geht bei Zink und Silber bei niedrerer Temperatur die + El. vom Silber durch das Galvanometer zum Zink; dieser Strom zeigt bei 120° seine gröfste Stärke, nimmt bei höherer Temperatur ab, hört bei 225° auf und dreht sich bei noch höherer Temperatur um. BECQUEREL.

Je mehr 2 Metalle in der thermoelektrischen Reihe von einander entfernt stehen, und je höher die Temperatur ihrer Verbindungsstelle, desto stärker ist der el. Strom; immer aber ist er hinsichtlich der Menge und besonders hinsichtlich der Spannung der El. sehr schwach.

[Da das Wismuth die — El. besser leitet als die + El. und das Antimon die + El. besser als die — El., so muss nach der (S. 283) mitgetheilten Hypothese beim Erhitzen der Verbindungsstelle dieser Metalle die — El. durch das Wismuth, die + El. durch das Antimon in den kälteren Theil des Metallbogens übergehen. Ist umgekehrt die Verbindungsstelle kälter, als der übrige Metallbogen, so zerlegt sich in ihm Wärme, und schickt durch das Wismuth — El., durch das Antimon + El. bis zur Verbindungsstelle, die hierdurch erwärmt wird, und somit entsteht ein umgekehrter Strom. Wie mit Wismuth und Antimon verhält es sich mit allen übrigen Metallen, von denen das eine die — El. besser leitet, wie Platin, Kupfer, das andere die + El., wie Zink, Eisen. Sind 2 Metalle verbunden, welche beide die eine El., z. B. die — El. besser leiten, als die andere, so ist zu beachten, dass ihnen dieses Vermögen in verschiedenem Maafse zukommt, z. B. dem Wismuth mehr als dem Platin, diesem mehr, als dem Kupfer; hier wird die — El. immer durch dasjenige Metall gehen, welches sie verhältnissweise am besten leitet, und die + El. durch das andere, welches diese verhältnissweise am wenigsten schlecht leitet. Die Umkehrung der Richtung des el. Stromes bei gewissen Temperaturen scheint anzudeuten, dass mit der Temperatur die Fähigkeit eines Metalles, die + oder — El. besser zu leiten, sich ändern kann.]

Durch Vereinigung mehrerer thermoelektrischer Paare zu einer *thermoelektrischen Batterie, Kette* oder *Säule* lässt sich ein kräftigerer thermoelektrischer Strom erhalten; z. B. mehrere Wismuth- und Antimon-, oder Platin- und Eisen-Stangen abwechslungsweise zusammengelöthet, die erste, dritte, fünfte u. s. w. Löthstelle erwärmt, die zweite, vierte u. s. w. kalt gehalten. Auf diese Weise bewirkt der thermoelektrische Strom nicht blofs Ablenkung der Magnetnadel, sondern auch chemische Zersetzungen von Flüssigkeiten, BOTTO (*Pogg.* 28, 238) und Erwärmung, so dass, wenn auch die von der Batterie ausgehenden Leitungsdräthe durch Eis abgekühlt sind, der aufserhalb des Eises befindliche Vereini-

gungspunct derselben sich deutlich erwärmt. WATKINS (*Phil. Mag. J.* 14, 82; auch *Pogg.* 46, 497). — Auch MELLONI's *Thermo-Multiplicator* oder *Thermoskop* (S. 203) ist eine solche Wismuth-Antimon-Säule mit einem Galvanometer verbunden; die Wärmestrahlen fallen auf die erste, dritte, fünfte u. s. w. Löthstelle, während die zweite, vierte u. s. w. kalt gehalten ist, und die geringste Temperaturdifferenz zwischen den beiden Reihen der Löthstellen bewirkt Ablenkung der Nadel.

Eine thermoelektrische Säule aus Wismuth und Antimon, welche beim Erwärmen keine Wirkung auf den Magnet zeigte, erhielt dieselbe bleibend nach vorhergegangenem Secunden-langen Eintauchen in Salpetersäure von 1,4 specifischem Gewicht. DÖBEREINER (*Pogg.* 49, 588).

G. Elektricität durch Reibung; gemeine Elektricität.

Feste Körper werden durch Aneinanderreiben, zum Theil schon durch Aneinanderdrücken und nachheriges Trennen entgegengesetzt elektrisch; homogene Körper zeigen dies vorzuglich nur dann, wenn ihre Oberflächen verschieden sind, oder wenn sie eine verschiedene Temperatur haben; zwischen heterogenen Körpern ist die Elektricitätsentwicklung beträchtlicher.

Drückt man 2 parallel laufende natürliche oder künstliche Flächen eines Minerals zwischen den Fingern, so wird es an diesen Flächen häufig elektrisch, meist positiv. Kalkspath behält die so hervorgebrachte El. 3 bis 11 Tage, Topas und Flussspath mehrere Stunden, Glimmer 1 bis 2 Stunden, Bergkrystall kürzer. Talk muss isolirt werden, wenn er elektrisch werden soll, und Schwerspath und Gyps werden nicht merklich elektrisch. HAUY. — Nach BECQUEREL zeigt sich während des Aneinanderdrückens der Körper keine Spur von El.; erst bei ihrer Trennung zeigt sich der eine positiv, der andere negativ. Eine Korkscheibe nimmt positive El. an, wenn sie an eine Scheibe von Federharz, Pomeranzenschale, Retinasphalt, Steinkohle, Bernstein, Zink, Kupfer, Silber, Cyanit oder erhitztem Doppelspath gedrückt wird, während diese Materien negativ elektrisch werden. Dagegen wird die Korkscheibe negativ elektrisch mit allen getrockneten thierischen Substanzen, mit Schwerspath, Gyps (welche vom hygrometrischen Wasser durch Trocknen befreit sein müssen, wenn sie El. zeigen sollen), Flussspath und nicht erwärmtem Doppelspath, welche sämmtlich dabei positive El. aufnehmen. Zwei gute Leiter, an einander gedrückt, zeigen nach ihrer Trennung keine andere El. als die Berührungselektricität. Zwei gleichartige Körper zeigen sich nach dem Aneinanderdrücken nur dann elektrisch, wenn der eine eine höhere Temperatur besitzt, als der andere, und zwar wird dann immer der wärmere negativ, der kältere positiv. Die Stärke der erzeugten El. hängt ab von der Natur und Oberfläche der Materien, von der Stärke des Druckes und von der Schnelligkeit der Trennung. Kork erzeugt mit Kalkspath, wenn hier der Druck auf eine den Blätterdurchgängen parallele Fläche gerichtet ist, mehr El. als mit Schwerspath, mit diesem mehr, als mit geschliffenem Bergkrystall, und mit diesem mehr, als mit Gyps, oder mit einer geschliffenen Fläche des Kalkspaths und zwar, wenn Druck, Temperatur, Trockenheit und Glätte der Spaltungsflächen gleich sind, mit Kalkspath 3 mal so viel, als mit Gyps. Mit der Stärke des Drucks nimmt die Intensität der El. in einem einfachen geraden Verhältnisse zu, so dass mit Verdoppelung des Druckes auch die Intensität der El. verdoppelt ist. Trennt man endlich die 2 aneinandergedrückten Körper langsam, so haben die beiden Ell. Zeit, sich wieder zu vereinigen, und es bleibt nach der Trennung weit weniger übrig. Die

durch den Druck elektrisch gewordenen Körper behalten die El. um so länger, je schlechtere Leiter sie sind.

Von diesen Erscheinungen vermuthet BECQUEREL, dass sie mit folgenden von ihm beobachteten aus einerlei Ursache abzuleiten seien: Reifst man schnell 2 Blättchen eines Glimmerkrystalls aus einander, so zeigt sich nicht blofs Licht, sondern das eine Blättchen ist positiv, das andere negativ elektrisch; drückt man sie wieder an einander und trennt sie dann, so zeigen sie sich wieder elektrisch. Auch beim Spalten von Kalkspath, Flussspath, Schwerspath, Topas, Talk, getrocknetem, erwärmten Gyps und beim Zerreifsen einer Spielkarte in ihre 2 Blätter zeigen sich die von einander gelösten Blätter entgegengesetzt elektrisch. Beim Topas, dessen Spaltung parallel mit den Endflächen der Säule erfolgt, zeigt die dem einen Pole der Säule angehörige Spaltungsfläche bald die eine, bald die andere El. Giefst man geschmolzenes Schellack auf Glas und reifst es nach dem Erstarren ab, so sind beide elektrisch.

Nicht krystallische Stoffe, wie Siegellack oder Glas, zeigen beim Zerbrechen keine El. (Vergl. hiergegen *Crell. Ann.* 1786, 1, 325). Während in den oben angeführten Fällen die Aufhebung der durch Druck bewirkten Vereinigung der Körper El. erzeugte, ist es hier die Aufhebung einer durch Cohäsion bewirkten Vereinigung. BECQUEREL.

Bringt man in einen Platintiegel, der durch einen Drathring, worauf er ruht, mit dem Bohnenberger'schen Elektrometer in Verbindung steht, schwefelsaures Kupferoxydkali in glühenden Fluss, und lässt es erkalten, so zeigt sich während des Krystallisirens keine El.; aber sobald sich hierauf die Krystallmasse unter hörbarem Knistern zusammenzieht, und allmälig von selbst zerreifst, zeigt sich bei jeder Bildung eines neuen Risses + El., bis die Masse in Staub zerfallen ist. R. BÖTTGER (*Pogg.* 50, 43). — Zwei mit heifsem Wachs durchdrungene Stücke ungeleimtes Papier, durch Reiben mit einem ledernen Kissen fest zusammengeklebt, zeigen, noch warm auseinandergerissen, El. bis zu Funken. SIMON (*Br. Arch.* 31, 216).

Nach HAUY werden durch *Reiben* an Wollenzeug positiv elektrisch, und sind zugleich Isolatoren: Diamant, schwefelsaures Kali, Salpeter, Kochsalz, Witherit, Schwerspath, Strontianit, Doppelspath, Arragonit, Apatit, Anhydrit, Gyps, Glauberit, Flussspath, Boracit, Bitterspath, Bittersalz, Sapphir, Spinell, Chrysoberyll, Quarz, Zirkon, Smaragd, Euklas, Topas, Iolith, Cyanit, Chiastolith, Axinit, Turmalin, Granat, Kaneelstein, Vesuvian, Feldspath, Prehnit, Glimmer, Apophyllit, Hornblende, Strahlstein, Tremolith, Augit, Diopsid, Epidot, Nephelin, Mesotyp, Stilbit, Analcim, kurz wahrscheinlich sämmtliche im Mineralreich vorkommende Verbindungen der Erden, Alkalien und Mineralsäuren unter einander, mit Ausnahme des Talkes; ferner Zinkglas, Zinkspath, Zinnstein, Bleispath, Bleivitriol, Sphen und Tungstein; — es werden positiv elektrisch und sind dabei Leiter: Wismuth, Zink, Blei, Kupfer, Messing, Silber und Silberamalgam; — es werden negativ elektrisch, und sind dabei Nichtleiter: Schwefel, Talk, Anatas, Titanschörl, Uranglimmer, Kobaltblüthe, Operment, Blende, Grünbleierz, Gelbbleierz, Rothbleierz, Eisenglanz, Eisenvitriol, Eisenblau, Würfelerz, Rothkupfererz, Malachit (welcher zuweilen positiv wird), Kupferlasur, Pseudomalachit, Kupfervitriol, Dioptas, Kieselmalachit, arseniksaures Kupfer, Zinnober, Quecksilber-Hornerz und Rothgiltigerz, Bernstein, Retinasphalt, Erdharz, Honigstein und Anthracit; — es werden negativ elektrisch und sind dabei Leiter: Ilvait, Allanit, Tantalit, Ytterotantalit, Wolfram, Wasserblei, Chromeisenstein, Pechuran, Braunstein, Manganglanz, Kobaltschwärze, Arsenik, Antimon, Grauspiefsglanzerz, Blättertellur, Wismuthglanz, Zinn, Zinnkies, Bleiglanz, Eisen, Graphit, Magneteisenstein, Rotheisenstein, Magnetkies, Wasserkies, Schwefelkies, Arsenikkies, Kupferglas, Kupferkies, Fahlerz, Nickel, Kupfernickel, Spiegelbeleg, Glaserz, Antimonialsilber, Gold, Platin und Palladium. — Bei unvollkommen krystallisirtem Zustande hört oft die Fähigkeit, durch

Reiben elektrisch zu werden, so wie oft die isolirende Eigenschaft auf; z. B. Kalkspath und salinischer Marmor; auch hebt mangelnde Glätte der Oberfläche häufig die Isolation auf, und erzeugt beim Reiben statt positiver El. die negative, z. B. bei Quarz.

Reibt man isolirte Metalle mit der trocknen Hand oder mit Horn, Elfenbein, Holz oder Kork, so werden Rhodium, Platin, Palladium, Gold, Kobalt, Nickel, Tellur, und, besonders stark, Antimon immer und Silber, Kupfer, Messing und Zinn meistens negativ; Zink und Eisen werden bald negativ, bald positiv; Blei und, im höchsten Grade, Wismuth werden positiv. Man darf annehmen, dass alle Metalle im völlig blanken Zustande negativ werden würden; weil sich aber die oxydirbaren rasch mit einer dünnen Oxydschicht bedecken, so hängt sich oft Oxyd an die reibenden Körper und das Metall wird durch die Reibung mit diesem Oxyd positiv; oder, wenn die Oxydschicht fester hält, so erfolgt die Reibung zwischen Holz u. s. w. und der Oxydschicht, womit das Metall negativ wird. Frisch blank gemachte Metalle, mit frischem Holz gerieben, werden immer negativ, nur Blei und Wismuth nicht immer. Delarive.

Reibt man 2 Metalle an einander, die mit den Enden des Galvanometers verbunden sind, so ergibt sich, mit demjenigen Metalle angefangen, welches mit allen übrigen — El. annimmt, folgende Ordnung: Wismuth, Nickel, Kobalt, Palladium, Platin, Blei, Zinn, Gold, Silber, Kupfer, Zink, Eisen, Kadmium, Antimon. Es ist dies die thermoelektrische Reihe. Dennoch glaubt Becquerel (wohl mit Unrecht) die El. erregung nicht von der Reibungswärme ableiten zu dürfen. — Reibt man einen Knopf auf einer Platte desselben Metalles, so wird er bei Wismuth, Antimon, Eisen, Platin und schwach bei Zink positiv. — Lässt man Metallfeile oder Metallkörner, desgl. Metalloxyde oder Schwefelmetalle über eine schiefliegende Platte desselben Metalles herab fallen, so werden sie immer negativ, wie auch rauhes Glas am glatten negativ wird. Becquerel. — Hierher gehört auch das Elektrischwerden von Pulvern, die man durch Siebe von verschiedener Natur laufen lässt.

Pulveriges Kupfer, durch Reduction des kohlensauren Kupferoxyds mittelst Wasserstoffgases bei sehr niederer Temperatur bereitet, wird beim Zusammendrücken stark elektrisch. Osann (*Pogg.* 52, 416).

Ganz trockner kleesaurer Kalk wird schon durch Umrühren mit einem Glas- oder Platin-Stab, welcher negativ wird, in so hohem Maafse positiv elektrisch, dass sich das Pulver aus der Schale erhebt. Faraday (*Quart. J. of Sc.* 19, 338).

Lässt man Schwefel, Wachs, Talg, Cacaobutter oder Chokolade nach dem Schmelzen und Calomel nach der Verdampfung, in gläsernen oder metallischen Gefäfsen erstarren, so zeigen sie auf ihrer Oberfläche keine Spur von El.; hingegen starke, oft bis zum Funkenschlagen, auf der mit dem Gefäfse in Berührung gewesenen Fläche (und zwar meistens positive, doch erhielt ich bei Schwefel zuweilen auch negative), während die innere Gefäfswandung die entgegengesetzte El. in eben so hohem Grade besitzt. (Vgl. *Crell Ann.* 1784, 2, 119; 1786, 1, 325; *Gilb.* 23, 230; *Kastn. Arch.* 6, 472). Diese Erscheinungen suchte man früherhin durch die Annahme zu erklären, in den Flüssigkeiten sei positive El. gebunden, welche beim Uebergange der Körper in den festen Zustand wieder frei werde. Da sich jedoch diese El. nicht auf der Oberfläche des erstarrten Körpers zeigt, sondern blofs da, wo derselbe mit dem Gefäfse in Berührung ist; da nach Gay-Lussac (*Ann. Chim. Phys.* 8, 159) beim Schmelzen von Metallen in Glasgefäfsen keine negative El. frei wird, was doch erfolgen müsste, wenn sie bei dem Uebergang in den flüssigen Zustand positive El. latent machten, — so ist es angemessener, mit Gay-Lussac anzunehmen, dass die hier bemerkte El. blofs von der Reibung der sich beim Erkalten anders, als das Gefäfs zusammenziehenden erstarrten Körper an den Gefäfswandungen und von einer dadurch bewirkten theilweisen Losreifsung abzuleiten ist.

Doch finden hierdurch folgende Erfahrungen noch nicht die genügende Erklärung: Lässt man Wasser in einer Leidner Flasche gefrieren, so wird dieselbe inwendig schwach +, aufsen schwach — geladen; und bei schnellem Aufthauen des Eises tritt der umgekehrte Erfolg ein. Grotthuss (*Ann. Chim. Phys.* 27, 111). — Füllt man eine Glaskugel nebst der damit verbundenen 0,01 bis 0,02 Meter langen Röhre ganz mit Wasser, umgibt sie mit Baumwolle, die mit Aether befeuchtet wird, und bringt sie unter die Glocke der Luftpumpe, so springt jedesmal einen Augenblick vor dem Gefrieren ein el. Funke aus der Röhre, selbst bei Tag sichtbar. Pontus (*J. Chim. med.* 9, 430).

Der Grad und die Art der El., welche zwei Körper beim Aneinanderreiben annehmen, ist veränderlich je nach der Temperatur, dem Druck und dem Feuchtigkeitszustande der Luft. Dessaignes (*J. Phys.* 82, 360 u. 413; 83, 4, 194 u. 415). — Eine Glasröhre senkrecht auf ihre Axe an Tuch gerieben, wird positiv; dagegen, zwischen das Ellenbogengelenk eingepresst, parallel mit ihrer Axe hin und her gezogen, wird sie meistens negativ. Gm.

Nach Wollaston's Ansicht beruht die Reibungselektricität auf Oxydation; denn Glas, an Silber- oder Platin-Amalgam gerieben, gibt nach ihm keine El., weil diese Amalgame nicht oxydirbar seien; es gibt stärkere El. mit Zinkamalgam, als mit Zinnamalgam, weil ersteres oxydirbarer sei, und noch stärkere mit einem Gemisch von beiden, was sich am schnellsten oxydirt. Auch soll nach Wollaston eine Elektrisirmaschine in kohlensaurem Gas keine El. entwickeln. Aber nach Gay-Lussac erhält man auch in kohlensaurem Gas El., wenn es trocken ist; nach H. Davy auch in Wasserstoffgas und in kohlensaurem Gase selbst mehr, als in der Luft; und nach Peclet (*Ann. Chim. Phys.* 70, 83) ist die El. Entwicklung in trockner Luft, kohlensaurem und Wasserstoff-Gas gleich stark.

Auf der Elektricitätserregung durch Reibung beruht das *Elektrophor* und die *Elektrisirmaschine*, welche die El. in der gröfsten Spannung liefern, d. h. in der gröfsten Menge auf eine bestimmte Oberfläche angehäuft.

H. Elektricitätsentwicklung durch chemische Veränderungen wägbarer Stoffe; *chemische Elektricität.*

a. Durch chemische Verbindungen.

Während der Verbindung von 2 Stoffen zeigt sich häufig in ihnen eine sehr kleine Menge von El., und zwar im Sauerstoff, der sich mit brennbaren Körpern verbindet, und in Säuren, die sich mit Salzbasen verbinden, + El, und in den brennbaren Körpern und den Salzbasen — El.

[Der Sauerstoff hält + El. gebunden, die brennbaren Stoffe — El.; bei der Vereinigung dieser wägbaren Stoffe treten gleichzeitig ihre beiden Ell. zu Feuer zusammen; aber eine sehr kleine Menge derselben scheint unter gewissen Umständen unverbunden bleiben zu können, so dass eine Spur + El. auf der Seite des Sauerstoffs und eine Spur — El. auf der Seite des brennbaren Stoffes bemerklich wird. Dieses ist in Bezug auf die Verbrennungen auch Pouillet's Ansicht. Eben so mit Säuren und Salzbasen.]

Um diese schwache El. wahrnehmen zu können, verbindet man entweder den einen Körper mit dem Condensatordeckel des Bohnenberger'schen Elektroskop's und den andern mit dem Erdboden, oder den einen mit dem einen, den andern mit dem andern Ende des Galvanometers.

Verbrennt man Kohlen an der Luft, so sammelt sich in dem Gefäfse, in welchem die Verbrennung erfolgt, — El. an. LAVOISIER u. LAPLACE. Brennt in einem grofsen isolirten Ofen starkes Steinkohlenfeuer, so wird er negativ; am stärksten bei jedesmaligem Zufügen von frischem Brennmaterial. WILLIAMS (*Phil. Mag. J.* 18, 93).

Setzt man einen Kohlencylinder, der blofs am oberen Theile brennt, senkrecht auf den Condensatordeckel, so sammelt sich in diesem sc nell — El.; noch mehr, wenn das Verbrennen durch Sauerstoffgas angefacht wird; ist der brennende Cylinder mit dem Erdboden verbunden, und hält man einige Zoll bis 1 Fufs darüber eine Metallplatte, die mit dem Condensatordeckel verbunden ist, so wird dieser + elektrisch; wird der am einen Ende brennende Kohlencylinder horizontal gelegt, oder brennt er senkrecht stehend auf der Seite, statt oben, so zeigt sich keine El., weil sich dann die — El. der Kohle mit der + El. der umgebenden Luft ausgleicht. POUILLET.

Wird aus einem Metallrohr strömendes Wasserstoffgas entzündet, so ladet sich der mit dem Rohr verbundene Condensatordeckel negativ; ist das Rohr mit dem Erdboden verbunden, und befindet sich in einiger Entfernung über der Flamme eine Metallplatte, so führt diese dem Condensatordeckel + El. zu. Strömt das Wasserstoffgas aus einem Glasrohr, so erhält man — El, wenn man in die Mitte derselben eine enge Platinspirale bringt, die mit dem Condensatordeckel verbunden ist; aber + El., wenn die Spirale weit ist und die Flamme so umgibt, dass sie sie nirgends berührt. Eine über die Flamme gehaltene Metallplatte wird bei Anwendung eines Glasrohres nicht elektrisch, weil dieses isolirt, daher sich die 2 Ell. noch in der Flamme wieder ausgleichen. — Ganz wie die Flamme des Wasserstoffgases verhält sich die von Weingeist, Aether, Oel, Talg, Wachs. POUILLET. — Auch beim Verbrennen des Weingeistes in der Lampe ohne Flamme sammelt sich in dem Spiraldrath derselben — El. und in der umgebenden Luft + El. BECQUEREL.

PFAFF (*Pogg.* 51, 110) erklärt diese Angaben für irrig; nach ihm zeigt sich keine Spur von El. beim Verbrennen von Wasserstoffgas, Phosphor, Schwefel, Zink, Weingeist, Aether; nur in der verbrennenden Kohle zeigt sich — El., da sich aber in der aufsteigenden Kohlensäure keine + El. nachweisen lässt, so hält er die Erscheinung für thermoelektrisch.

Leitet man durch eine dünne Kupferröhre ein trocknes Gemenge von Chlorgas und Luft, so wird sie negativ; das Gas hierauf durch eine Platinröhre geleitet, macht diese positiv.

Verbindet man die Enden des Galvanometers mit 2 Eisendräthen a und b, steckt a in ein Stück Kohle, und erhitzt sowohl die Kohle mit dem darin befindlichen Ende des Drathes a, als auch das Ende des Drathes b bis zum Glühen, und verbindet nun das letztere mit der Kohle, so geht ein starker Strom vom Drath b durchs Galvanometer zum Drath a; also vertritt hier der Kohlenstoff den Sauerstoff [d. h. bei seiner Verbindung mit dem Eisen von a wird in ihm + El. frei und in dem Eisen — El.]. BECQUEREL.

Um die El.entwicklung bei der Verbindung von 2 Flüssigkeiten oder von einer Flüssigkeit und einem festen Körper zu erforschen, dienen folgende auf Tafel IV abgebildete Apparate:

App. 1. Mit dem einen Ende des Galvanometerdrathes ist ein Platinlöffel verbunden, der eine Flüssigkeit enthält; mit dem andern eine Platinzange, worin ein fester Körper befestigt ist, der dann in die Flüssigkeit eingetaucht wird.

App. 2. 2 Schalen oder Becher a, b, in welche die Platin-Enden des Galvanometers gehen, halten 2 verschiedene Flüssigkeiten, welche mit einander verbunden sind entweder mittelst eines Dochtes von Amianth oder Baumwolle, oder mittelst eines Hebers, der entweder mit einer der beiden Flüssigkeiten oder mit einer besondern gefüllt ist.

App. 3. Ein Glasbecher wird senkrecht zersprengt, und, nachdem ein Blatt Fliefspapier dazwischen gebracht ist, wieder fest zusammengefügt. In die durch die papierne Scheidewand erzeugten 2 Abtheilungen a, b giefst man zweierlei Flüssigkeiten, und taucht in dieselben die Platin-Enden des Galvanometers.

App. 4. Der untere Theil h einer U-Röhre wird mit Baumwolle, Amianth oder Thon, die mit einer schicklichen Flüssigkeit befeuchtet sind, ausgefüllt, und dann der Schenkel a mit dieser, der Schenkel b mit einer andern Flüssigkeit gefüllt.

App. 5. Während man den Schenkel b der U-Röhre mit dem Finger zuhält, füllt man den Schenkel a mit der schwereren Flüssigkeit; hierauf hält man den Schenkel a zu, öffnet den Schenkel b und giefst in diesen behutsam eine leichtere Flüssigkeit, so dass sie sich als eine besondere Schicht über die schwerere lagert.

App. 6. In einem Becher, in dessen durchbrochenen Boden das eine Platin-Ende des Galvanometers eingekittet ist, schichtet man die 2 Flüssigkeiten behutsam über einander, worauf man in die obere Flüssigkeit das andere Platin-Ende taucht.

App. 7. Die Glasröhre a ist unten entweder mit einer Thierblase zugebunden, oder mit Thon verschlossen, der mit einer Flüssigkeit angefeuchtet ist. Sie hält eine Flüssigkeit und taucht mit ihrem untern Theile in eine andere Flüssigkeit, die sich im Becher b befindet. In a und b gehen die Platin-Enden des Galvanometers.

App. 8. 2 Glasröhren a, b, unten mit Blase oder angefeuchtetem Thon verschlossen, mit verschiedenen Flüssigkeiten gefüllt, mit ihrem untern Theil in die Flüssigkeit der Schale c tauchend.

Säuren mit Säuren: Hält der Platinlöffel (*App.* 1) Vitriolöl, und der Platinschwamm in der Zange Salpetersäure, so geht + El. in reichlicher Menge vom Vitriolöl durchs Galvanometer zur Salpetersäure; ist das Vitriolöl zuvor mit $\frac{1}{2}$ Wasser verdünnt, so geht ein starker Strom in umgekehrter Richtung. Im ersten Fall kam wahrscheinlich die Wirkung des Vitriolöls aufs Wasser der Salpetersäure ins Spiel. Becquerel. — Vom Vitriolöl (*App.* 2) geht + El. in geringer Menge durchs Galvanometer zur Salpetersäure. Delarive. — Es geht + El. von der Phosphorsäure durchs Galv. zur Schwefel-, Salz- oder Salpeter-Säure; — von der Salpetersäure zur Salz-, Untersalpeter- oder Essig-Säure. Becquerel. — Vom Vitriolöl geht + El. durchs Galvanometer zur concentrirten Salzsäure (*App* 2 oder 7), dagegen von der concentrirten Salpetersäure zum Vitriolöl (*App.* 2 oder 7) Walcker. — Die + El. geht von wenig verdünntem Vitriolöl durchs Galvanometer reichlich zur Salpetersäure über (*App.* 5) Mohr.

Concentrirte Säuren mit verdünnten: Von der concentrirten Schwefelsäure oder Salzsäure geht + El. durchs Galvanometer zur verdünnten (*App.* 2 oder 7) Walcker. Von der concentrirten Salpetersäure geht ein schwacher Strom durchs Galvanometer zur verdünnten, der beim Bewegen der 2 Flüssigkeiten an ihrer Berührungsfläche noch abnimmt (*App.* 5). Faraday.

Säuren mit Wasser: Von der concentrirten Schwefelsäure oder Salpetersäure, die sich im Platinschwamm in der Zange befindet (*App.* 1) geht + El. durchs Galvanometer zum Wasser im Platinlöffel; zuerst schwach, dann, wenn das Wasser durch die Aufnahme von Säure leitender wird, immer stärker, dann, bis zur völlig eingetretenen Mischung immer schwächer. Bei Salzsäure und Wasser geht der Strom umgekehrt, desgl. bei Boraxsäure, Kleesäure und Citronsäure, welche in fester Gestalt in die Zange gepackt werden. Becquerel. — Bei Schwefelsäure und Wasser oder Eis strömt die + El. vom Wasser durchs Galvanometer zur Säure. Nobili.

Säuren mit Salzen: Es geht + El. von der Phosphorsäure durchs Galv. zu den Lösungen aller Salze; von der Salpetersäure zu den Lösungen der schwefel-, salz- und salpeter-sauren Salze, BECQUEREL; — von der Salpetersäure zum gelösten Salpeter. H. DAVY. — Die + El. geht von der Schwefelsäure durchs Galvanometer zum schwefelsauren Kali, Kupferoxyd oder Quecksilberoxyd; von der Salzsäure zum salzsauren Kali, Natron, Baryt oder Kalk, und von der Salpetersäure zum Salpeter; also immer von der Säure durchs Galvanometer zu den Salzen derselben Säure; auch geht + El. von Salzsäure durchs Galvanometer zu Bittersalz oder Salpeter. NOBILI. — Der Strom geht von verdünnter Schwefelsäure durchs Galvanometer zu schwefelsaurem Zinkoxyd oder Kupferoxyd und von concentrirter Salpetersäure zu schwefelsaurem oder salpetersaurem Kupferoxyd. Dagegen von salzsaurem Quecksilberoxyd zu Vitriolöl, von salpetersaurem Silberoxyd zu Essigsäure und von salzsaurem Goldoxyd zu Salzsäure (*App.* 2 oder 7). WALCKER.

Säuren mit Salzbasen: Von der im Platinlöffel (*App.* 1) befindlichen verdünnten Schwefel-, Salz- oder Salpeter-Säure geht + El. durchs Galv. zu dem angefeuchteten Kalihydrat in der Zange. Eben so verhalten sich die verdünnten Säuren gegen wässriges Kali (*App.* 2, mit Amianthdocht) BECQUEREL. Auch WALCKER erhielt einen starken Strom von der Säure (doch wohl durchs Galvanometer?) zum Kali. Dagegen erhielt FARADAY mit verdünnter Schwefelsäure und wässrigem Kali (*App.* 3) keinen Strom, und eben so MOHR (*App.* 3 oder 5) mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure einerseits und mit wässrigem Kali oder Ammoniak andrerseits entweder gar keinen Strom, oder blofs anfangs eine geringe Unruhe der Nadel, während nach ihm von concentrirter oder verdünnter Salpetersäure + El. durchs Galvanometer zum Kali geht.

Von Schwefel- oder Salpeter-Säure geht + El. durchs Galv. zu wässrigem Ammoniak, NOBILI; sie geht von verdünnter Schwefelsäure zu wässrigem Ammoniak, Natron oder Baryt (*App.* 2 oder 7) WALCKER; sie geht von Schwefel-, Salz-, oder Salpeter-Säure durchs Galv. zu festem Kalk, aber umgekehrt vom Kalkwasser durchs Galv. zu der Säure. Auch geht sie von festem Kalk durchs Galvanometer zu wässriger Arsenik-, Klee- oder Wein-Säure, und von wässrigem Ammoniak zu Kleesäure. NOBILI.

Bringt man im einen Schenkel der U-Röhre (*App.* 5) Phosphorsäurehydrat, im andern Kalihydrat oder Bleioxyd zum Schmelzen, so geht (besonders reichlich beim Kali) + El. von der Säure durchs Galv. zur Basis, genug, um Iodkalium ein wenig zu zersetzen. DULK u. MOSER (*Pogg* 42, 91). — Von Salpetersäure geht + El. durchs Galvanometer zu Bleioxyd. FARADAY.

Salze mit Wasser: Beim Auflösen von schwefelsaurem Natron oder salzsaurem Baryt in Wasser geht ein schwacher positiver Strom vom Wasser durchs Galv. zum Salze. BECQUEREL. Von einer Auflösung des salpetersaurem Silberoxyds in der 12fachen Wassermenge geht + El. durchs Galv. zu reinem Wasser. FECHNER.

Concentrirte Salzlösungen mit verdünnten: Die + El. geht von concentrirter Kochsalz- oder Salpeter-Lösung durchs Galv. zur verdünnten (*App.* 2). BECQUEREL. — Sie geht von der verdünnten Schwefellebertösung durchs Galv. zur concentrirten. FARADAY. — Taucht man in dieselbe Auflösung von 1 Th. Kochsalz in 10 Th. Wasser einen kalten und einen glühenden Platinspatel, so geht + El. von letzterem durchs Galv. zu ersterem, weil auf seiner Oberfläche durch Verdunsten des Wassers eine concentrirtere Lösung entstanden ist. Bei einem nur bis 60° erhitzten Spatel geht der Strom umgekehrt [wohl aus thermoelektrischer Ursache]; letztere Strömung tritt in Glaubersalzlösungen von

jeder Stärke bei bis zu 60° und bei bis zum Glühen erhitztem Platinspatel ein. Walcker.

Salze und Chlormetalle mit Salzen und Chlormetallen: Bei den wässrigen Lösungen folgender Stoffe geht (*App.* 2 oder 7) die + El. von den zuerst genannten durchs Galv. zu den zuletzt genannten: Von salzsaurem Kali oder salzsaurem Quecksilberoxyd zu blausaurem Eisenoxydulkali; von concentrirter schwefelsaurer Alaunerde zu schwefelsaurem Kali; von salzsaurem Zinkoxyd zu Kochsalz; von salzsaurem Eisenoxyd zu salzsaurem Kali; von salpetersaurem Kupferoxyd oder salpetersaurem Silberoxyd zu salpetersaurem Kali, von salzsaurem Goldoxyd zu salzsaurem Kali, Natron, Zinkoxyd oder Eisenoxyd und von salzsaurem Platinoxyd zu salzsaurem Ammoniak, Kali oder Natron. Walcker. — Von salpetersaurem Kupferoxyd geht + El. reichlich durchs Galvanometer zu schwefelsaurem Zinkoxyd. Berzelius. — Chlorblei, Einfach-Chlorquecksilber oder Chlorsilber im einen Schenkel der U-Röhre (*App.* 5) geschmolzen, schicken etwas + El. durchs Galvanometer zu dem im andern Schenkel geschmolzenen Chlorkalium. Dulk u. Moser.

Salzbasen mit Wasser: Von Kali- und Natron-Hydrat, so wie von wässrigem Kali und Natron geht + El. durchs Galv. zum Wasser. Becquerel (der früher das Gegentheil fand), Fechner. Sie geht vom wässrigen Kali zum Wasser und von concentrirtem Ammoniak, Kali oder Natron zu verdünntem. Walcker. [Dieses würde der Hyppothese entsprechender sein].

Salzbasen mit Salzen: Von der Salpeterlösung geht wenig + El. durchs Galv. zu wässrigem Kali, H. Davy; und von wässrigem salzsauren Baryt geht + El. durchs Galv. zu Ammoniak. Walcker.

Salzbasen mit Salzbasen: Alaunerdehydrat, Zinkoxyd oder durch Kali frisch gefälltes Bleioxyd, in die Platinzange gefasst (*App.* 1) und eingetaucht, senden + El. durchs Galv. zu wässrigem Ammoniak, Kali oder Natron im Platinlöffel, und vertreten also die Stelle einer schwachen Säure. Becquerel. — Von geschmolzenem Antimonoxyd (nicht von Wismuthoxyd) geht + El. durchs Galv. zu geschmolzenem Bleioxyd. (*App.* 5) Dulk u. Moser.

Metalle mit Metallen. Beim Eintauchen von Zink, Zinn oder Blei in Quecksilber geht in Folge der Verbindung der Metalle + El. vom Quecksilber durchs Galv. zum andern Metalle. Dulk u. Moser (*Pogg.* 42, 91). — Taucht man die Platin-Enden des Galv. in die beiden Schenkel der U-Röhre, die mit schmelzendem Zinn gefüllt sind, lässt dieses erstarren, und erhitzt dann bloſs den einen Schenkel, so zeigt sich zwar ein thermoelektrischer Strom; aber dieser nimmt nicht zu, wenn man den Schenkel bis zu dem Puncte erhitzt, dass sich das Platin mit dem Zinn unter Feuerentwicklung verbindet. Faraday.

H. Davy stellt folgende Reihe der Flüssigkeiten auf; jede der früher genannten schickt + El. durchs Galv. zu jeder der später genannten: Salpetersäure, Untersalpetersäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Pflanzen-Säuren, Blausäure, Hydrothionsäure, Kali, Natron, Baryt, Ammoniak.

Versuche mit 3 Flüssigkeiten: Hierzu dienen *App.* 2, wenn der Amianthdocht eine andere Flüssigkeit enthält, als die 2 Schalen, und *App.* 9, in dessen 3 Schalen und Heber oder Dochte verschiedene Flüssigkeiten gebracht werden.

Hält a (*App.* 9) Salpetersäure, c Natron, b Salpetersäure; ist c mit b durch einen mit Salpeter gefüllten Heber, und a mit b durch einen Amianthdocht verbunden, so geht + El. von a durchs Galv. zu b, welche mehr als verdoppelt wird, wenn man auf den Docht g Natronhydrat bringt. Eben so verhält es sich, wenn, statt Salpetersäure, Salzsäure oder Schwefelsäure und, statt Salpeter, Kochsalz angewendet wird. Becquerel. [Der Strom, welchen die Säure mit dem Natron zwischen a und c erregt, nach der Richtung von a zum Galv. wird nicht völlig

aufgehoben durch die 2 entgegengesetzten Ströme, welche die Säure in b mit der Salzlösung in i und letztere mit dem Natron in c hervorbringen].

Hält a (*App.* 2) Salpetersäure, b concentrirtes wässriges Kali und der Baumwollendocht h Glaubersalzlösung, so geht ungefähr noch einmal so viel + El. von der Säure durchs Galv. zum Kali, als wenn sich in a Salpetersäure und in b und h Glaubersalz, oder wenn sich in a und h Glaubersalz und in b Kali befindet. [Im ersten Fall summiren sich die 2 Ströme, welche Säure mit Glaubersalz und dieses mit Kali erregen, in den 2 letztern erfolgt blofs einer dieser Ströme]. Dauert der erstere Versuch einige Zeit, und ist der Docht h nicht über 3 Zoll lang, so geht auf einmal, wenn in demselben Kali mit Salpetersäure in unmittelbare Berührung kommt, die Ablenkung der Nadel von 5° auf 20° über. Die Säure trifft mit dem Alkali am schnellsten im Dochte zusammen, wenn dieses dasjenige Salz enthält, welches aus der Verbindung beider entsteht, z. B. bei Salpetersäure und Kali: Salpeter; bei Schwefelsäure und Natron: Glaubersalz; hält dagegen der Docht reines Wasser, so erfolgt die Infiltration am langsamsten, es zeigt sich anfangs keine Ablenkung, dann nach ungefähr 12 Minuten eine starke von 20°. Ist der Docht 6 Zoll lang, so tritt, auch wenn er eine Salzlösung enthält, keine Verstärkung der Strömung ein, sondern eine allmälige Abnahme, weil zuletzt in derselben keine chemische Mischung mehr erfolgt. Im Anfange zeigen sich folgende Ablenkungen der Nadel, wobei zu bemerken ist, dass die zuerst genannte Substanz sich in der Schale a, die mittlere in dem Docht h und die zuletzt genannte in der Schale b befindet, und dass jedesmal die + El. von der ersten Substanz durchs Galv. zur letzten übergeht: Salpetersäure, Glaubersalz, Kali 5°; — Salpetersäure, Glaubersalz, Glaubersalz 3°; — Glaubersalz, Glaubersalz, Kali 3°; — Salpetersäure, Salpeter, Kali 4°; — Salpetersäure, Salpeter, Salpeter 2°; — Salpeter, Salpeter, Kali 2°; — Gemisch von 2 Maafs Vitriolöl mit 1 Maafs Wasser, Glaubersalz, Natron 5°; — dieselbe Schwefelsäure, Glaubersalz, Glaubersalz 3°; Glaubersalz, Glaubersalz, Natron 2°; — Gemisch von 2 Maafs Vitriolöl und 1 Wasser, Salpeter, Natron 12°; dasselbe Gemisch, Salpeter, Salpeter 5°; — Salpeter, Salpeter, Natron 3°; — dasselbe Gemisch von Vitriolöl und Wasser, Salmiak, Natron 16°; — dasselbe Gemisch, Salmiak, Salmiak 6°; — Salmiak, Salmiak, Natron 6°. Delarive.

Sind die Schalen a, b (App. 9) mit Salpeterlösung gefüllt, und die Dochte g, i damit getränkt, hält Schale c Salpetersäure, und bringt man an den Docht i bei x, wo er in die Salpetersäure taucht, ein Stück Kalihydrat an, so erfolgt ein viel stärkerer Strom von der Salpetersäure durchs Galv. zum Kalihydrat, als bei Anwendung von wässrigem Kali, weil sich ersteres bei der Verbindung mit Salpetersäure mehr erhitzt, wie überhaupt immer der Strom vom kälteren Körper durchs Galv. zu dem sich bei der Verbindung am meisten erhitzenden geht, und die Erscheinung thermoelektrischer Natur ist [?]. Nobili.

Fechner, von der contactelektrischen Ansicht ausgehend, dass die Metalle auch in solchen Flüssigkeiten, durch die sie nicht chemisch verändert werden, einen elektrischen Strom erzeugen, suchte den Einfluss, den hiernach das Eintauchen der Platin-Enden des Galv. in 2 verschiedene Flüssigkeiten ausüben kann, dadurch zu beseitigen, dass er (*App.* 10) die Platin-Enden in 2 Becher a und b eintauchte, welche einerlei Flüssigkeit enthielten, in die Becher α und β die 2 Flüssigkeiten brachte, deren Wirkung auf einander er untersuchen wollte, und die 4 Becher durch 3 Heber verband; die Heber g und i enthielten dieselbe Flüssigkeit, wie die Becher a und b; der Heber h entweder die Flüssigkeit des Bechers α oder die des Bechers β. [Hierbei erhält man immer eine complicirte Wirkung; nicht blofs die Flüssigkeit in α erregt einen Strom mit der in β, sondern auch die in a mit der in α und die in b mit der in β, und die Richtung und Stärke der Strömung entspringt aus

der Differenz oder aus der Summe dieser 3 Wirkungen]. Von den vielen auf diese Weise erhaltenen Resultaten folgen hier einige: die im Becher α enthaltene Flüssigkeit ist immer diejenige, von welcher die + El. durchs Galv. zum Becher β übergeht.

In a, b Glaubersalz, in α Schwefelsäure, in β Kali. — In a, b Kochsalz, in α Kali, in β Salzsäure. — In a, b Brunnenwasser oder Salpeter, in α Salpetersäure, in β Kali. — In a, b Salpeter, in α Kali, in β Schwefelsäure. — In a, b Salpeter, in α Schwefelsäure, in β Salpetersäure.

Bei den folgenden Versuchen Fechner's wurden die 3 Flüssigkeiten: wässriges Kali, Salpetersäure und Salpeterlösung auf verschiedene Weise in die 4 Becher vertheilt, wobei folgende Ablenkungen erhalten wurden:

1) In a, b Salpeter, in α Salpetersäure, in β Kali; die + El. geht von a durchs Galv. zu b mit einer Ablenkung der Nadel von 40°. [Der Hauptstrom wird durch Salpetersäure mit Kali erregt; aber die 2 schwächeren Ströme, welche Salpetersäure mit Salpeter und Kali mit Salpeter erregen, gehen in entgegengesetzter Richtung und schwächen den ersten].

2) In a, b Kali, in α Salpetersäure, in β Salpeter; die + El. geht von b durchs Galv. nach a mit 33°. [Auch hier wird der Hauptstrom von Salpetersäure mit Kali zwischen a und α, der bei dieser Disposition die entgegengesetzte Richtung von 1) annehmen muss, durch die 2 Ströme von Salpetersäure mit Salpeter und von Kali mit Salpeter in gleichem Maafse wie bei 1) geschwächt und die Ablenkung ist daher ungefähr dieselbe].

3) In a, b Salpetersäure, in α Kali, in β Salpeter; die + El. geht von a durchs Galv. zu b, mit 48°. [Auch hier schwächen dieselben 2 schwächeren Ströme den Hauptstrom, daher ungefähr dieselbe Ablenkung.

4) In a Salpetersäure, in b Kali, in α und β Salpeter; die + El. geht von a durchs Galv. zu b mit einer Ablenkung von 140°, die viel länger dauert. [Hier geht + El. von der Salpetersäure durchs Galv. zum Salpeter und zugleich vom Salpeter durchs Galv. zum Kali; durch die Summirung dieser 2 schwächeren Ströme entsteht eine stärkere Ablenkung, als der durch die 2 schwächeren Ströme geschwächte Hauptstrom hervorzubringen vermag].

5) In a Salpetersäure, in b Salpeter, in α und β Kali; die + El. geht von a durchs Galv. zu b mit 164° Ablenkung. [Dem Hauptstrom, welchen die Säure mit dem Kali erzeugt, wirkt blofs der eine schwächere Strom von Kali mit Salpeter entgegen].

6) In a Kali, in b Salpeter, in α und β Salpetersäure; die + El. geht von b durchs Galv. zum Kali mit 168° Ablenkung. [Auch hier wirkt dem Hauptstrom von Kali mit Salpetersäure blofs der eine schwächere Strom von Salpetersäure mit Salpeter entgegen].

Becquerel's Sauerstoffkette. Man verschliefst (App. 11) eine Glasröhre unten mit Thon, der mit einer concentrirten Lösung von Kochsalz oder Kali angefeuchtet ist, füllt sie mit concentrirtem Kali, und stellt ihren untern Theil in ein mit concentrirter Salpetersäure gefülltes Gefäfs. Taucht man nun die Platin-Enden des Galvanometers in die 2 Flüssigkeiten, so entwickelt sich sehr viel Sauerstoffgas am Platin im Kali (welches sich am bequemsten aufsammeln lässt, wenn der zum Kali gehende Platindrath in eine unten offene Glasröhre f, die man nachher mit Kali füllt und umstülpt, eingeschmolzen ist), in der Salpetersäure häuft sich salpetrige an, die sie grün, dann blau färbt, und zugleich strömt + El. von der Säure durchs Galv. zum Kali. Die Wirkung dauert einige Tage. Aber der elektrische Strom ist in Vergleich mit der bedeutenden Gasentwicklung schwach; er vermag zwar, durch eine Auflösung von Kupfervitriol geleitet, Kupfer auszuscheiden, aber nicht, feinen Platin-

drath, durch den er läuft, zu erhitzen. Becquerel. — Auch Jacobi erhielt viel Sauerstoffgas und dabei einen elektrischen Strom, der zwar Iodkalium, aber nicht Kupfervitriol zersetzte. — Moser u. Dulk (*Pogg.* 42, 91), die besonders viel Sauerstoffgas erhielten, fanden, gegen Becquerel, dass der hierbei erzeugte elektrische Strom im Peltier'schen Apparate sowohl Kälte als Wärme hervorbrachte. — Mohr erhielt mit diesem Apparat gar kein Sauerstoffgas und Pfaff in mehreren Stunden blofs einige Bläschen. Diese negativen Ergebnisse, wohl nur von einer Verschiedenheit der angewandten Materialien und der Manipulation herrührend, können die Richtigkeit der vielfach bestätigten Becquerel'schen Angabe wohl nicht in Frage stellen, so räthselhaft es bleibt, dass eine mit so reichlicher Sauerstoffgasentwicklung verknüpfte chemische Wirkung einen verhältnissmäfsig schwachen elektrischen Strom hervorruft. Man könnte vermuthen, dass, wenn der Thon mit einer Lösung von Kochsalz oder von Chlorkalium haltendem Kali befeuchtet ist, aus der Wirkung der Salpetersäure auf das Chlornatrium oder Chlorkalium, neben salpetersaurem Salz, salpetrige Säure und Chlor entstehe; dass erstere in die Salpetersäure übergehe, letzteres, in entgegengesetzter Richtung sich bewegend, das Kali in Chlorkalium und Sauerstoffgas zersetze. Doch habe ich mich überzeugt, dass auch bei Anwendung von völlig chlorfreier Salpetersäure und chlorfreiem Kali reichlich Sauerstoffgas (einen glühenden Span entflammend und sich mit Stickoxydgas verdichtend) entwickelt wurde.

Vertritt in Becquerel's Apparat ein Gemisch von 2 Th. Vitriolöl und 1 Th. Wasser die Salpetersäure, so entwickelt sich am Platin im Kali nur wenig Sauerstoffgas, und am Platin in der Säure etwas Wasserstoffgas, und es erfolgt ein elektrischer Strom nach derselben Richtung, der nicht blofs Iodkalium, sondern auch schwefelsaures Kupferoxyd zu zersetzen vermag. Becquerel. — Mohr erhielt hierbei kein Gas und keinen el. Strom. Auch ich erhielt mit demselben Thon und Kali, mit welchem der Versuch bei der Salpetersäure gelang, bei Anwendung von rectificirtem Vitriolöl für sich, oder mit $\frac{1}{2}$ Th. Wasser verdünnt, keine Spur Gas. Enthielt Becquerel's Vitriolöl Salpetersäure?

Mit der El.Entwicklung bei der Verbindung von Säuren mit Alkalien scheinen *elektrische Strömungen im thierischen Körper* zusammenzuhängen. Die äufsere Haut ist sauer, die Schleimhaut des Darmkanals (mit Ausnahme des Magens) alkalisch; der Magen ist sehr sauer, die Leber alkalisch. Bringt man das eine Platin-Ende des Galvanometers an die Haut, das andere an den Mund, so geht + El. von der Haut durchs Galv. zum Mund. Berührt das eine Ende des Galv. die Schleimhaut des Magens eines Thieres, das andere Ende die Gallenblase oder das Innere der Leber, so zeigt sich eine doppelt so starke Ablenkung der Magnetnadel, die auch nach dem Tode des Thiers fortdauert, und nur desshalb ein wenig abnimmt, weil sich die Flüssigkeiten nicht mehr erneuern. Auch wenn man den Magen mit der Leber aus dem Thiere nimmt, zeigt sich noch dieselbe Wirkung. Solche Ströme zeigen sich auch zwischen Magen und Milz oder Harnblase und zwischen Blase und Gedärmen; dagegen nicht zwischen den 2 Nieren, nicht zwischen 2 Stücken des Dünndarmes und nicht zwischen Leber einerseits und Pancreas, Milz oder Gedärmen andrerseits. Donné (*Ann. Chim. Phys.* 57, 405).

Aehnliche Ströme zeigen sich auch in *Pflanzen*. Steckt man das eine Galvanometer-Ende in den Stiel eines Apfels oder einer Birne, das andere in das entgegengesetzte Ende der Axe, so geht + El. von letzterem durchs Galv. zum Stiel; bei Pfirsichen und Aprikosen hat der elektrische Strom die umgekehrte Richtung, dagegen zeigt sich kein Strom, wenn man die Galvanometer-Enden senkrecht auf die Axe in die Frucht steckt. Theilt man eine Frucht senkrecht auf die Axe in 2 Theile, und presst aus jedem den Saft und bringt ihn in 2 durch einen feuchten Papierstreifen vereinigte Schalen (*App.* 2), so zeigt sich ein elektrischer Strom nach derselben Richtung; wird aber die Frucht längs der Axe

gespalten, so geben die aus den beiden Hälften gepressten Flüssigkeiten keinen Strom. Es ist also die verschiedene Mischung des Saftes in der Nähe des Stiels und am entgegengesetzten Ende der Frucht, was den Strom hervorbringt, wiewohl beide sauer sind. DONNÉ (ebendas.)

b. Durch Trennungen, mittelst der Wärme oder des Lichts bewirkt.

Die Stoffe nehmen bei ihrer Trennung von einander die entgegengesetzte El. von derjenigen an, die sie während ihrer Verbindung zeigten.

[Nach dem Obigen S. 289 u. 291 ist anzunehmen, dass bei der Verbindung von Wasser mit Säuren sich — El. des Wassers mit + El. der Säure zu Wärme vereinigt; wird es durch Verdampfung wieder von ihnen geschieden, so hat es wieder — El. aufzunehmen, die es bei der Verbindung verloren hatte und eben so die Säure ihre + El.; dieses geschieht durch Zerlegung eines Theiles der vorhandenen Wärme, in deren Bestandtheile sich Wasser und Säure theilen. Es scheinen aber sehr geringe Mengen des Wassers und der Säure von einander getrennt zu werden, ohne Zeit zu haben, ihre verlorene El. wieder aufzunehmen; diese kleinen Mengen abgeschiedenen Wasserdampfs und Säure zersetzen dann noch nachträglich verschiedene Antheile von Wärme; so nimmt der Wasserdampf — El. auf und macht + El. frei, und die Säure nimmt + El. auf, so dass im Gefäfse freie — El. wahrzunehmen ist. Bei der Trennung des Wassers von Alkalien wäre umgekehrt anzunehmen, die + El., welche das Wasser bei der früheren Verbindung mit dem Alkali verloren hatte, werde vom Wasserdampf wieder aufgenommen, und das Alkali nehme wieder — El. auf, und mache also im Gefäfse + El. frei, doch stehen hiemit noch die Angaben von BECQUEREL und FECHNER (S. 293) im Widerspruch. Auffallend ist es, dass sich alle Salze, selbst so alkalische, wie kohlensaures Kali, gleich den Säuren verhalten].

Beim Verdampfen von reinem Wasser zeigt sich keine El., auch nicht, wenn man es in einen glühenden Platintiegel bringt, wo erst das Leidenfrost'sche Phänomen, dann heftiges Kochen eintritt. BECQUEREL, SCHWEIGGER (*Schw.* 44, 171), POUILLET, PELTIER. — Eben so verhalten sich möglichst concentrirte Schwefelsäure oder Salpetersäure und Eisessig. — Hält das Wasser Kali, Natron, Baryt, Strontian oder Kalk gelöst, so wird das Gefäfs constant positiv, und zwar, so lange das Leidenfrost'sche Phänomen dauert, schwach, beim nachherigen Aufkochen stark. Beim wässrigen Ammoniak wird das Gefäfs negativ, weil sich hier vorzugsweise das Ammoniak verflüchtigt und das Wasser bleibt. — Hält das Wasser auch nur $\frac{1}{100}$ Schwefelsäure, Eisessig oder eine andere Säure, oder irgend ein kohlensaures, schwefelsaures, salzsaures, salpetersaures oder essigsaures Salz, so wird das Gefäfs negativ. Daher ist aus dem Verdunsten des Seewassers und andern nicht ganz reinen Wassers auf der Oberfläche der Erde und in den Pflanzen und Thieren ein grofser Theil der atmosphärischen El. abzuleiten. — Verdampft reines Wasser in Gefäfsen von Eisen, Kupfer oder kupferhaltigem Silber, so wird, wegen der eintretenden Oxydation, das Gefäfs negativ, selbst dann, wenn das Wasser ein Alkali gelöst enthält. POUILLET.

PELTIER bemerkte beim Abdampfen einer Kochsalzlösung blofs in dem Augenblicke — El., da das zurückbleibende Salz zu verknistern anfing, so wie sich diese auch beim Verknistern von Kochsalzkrystallen, die man in einen glühenden Tiegel wirft, einstellt. Also zeigt sich nach PELTIER die El. erst bei der Trennung der letzten Antheile Wasser vom Kochsalz.

Häufig zeigt der aus Dampfkesseln heraus gelassene Dampf + und der Kessel — El. Hält man die eine Hand oder eine Metallplatte oder

ein Drathbündel mit vielen Spitzen in den Dampfstrom und nähert die andere Hand dem Kessel, so springt von diesem ein Funken über. Die El. ist um so stärker, je stärker der Druck. Auch die unter dem Schoppen sich anhäufende Dampfwolke hält El. Wird der Dampfkessel von der vorzüglich aus Gyps bestehenden Cruste gereinigt, und mit Regenwasser gespeist, so zeigt sich keine El.; beim Brunnenwasser stellt sie sich nicht sogleich ein, erst, wenn sich ein Bodensatz bildet, und mit seiner Menge nimmt die Menge der El. zu. ARMSTRONG.

Bei Versuchen mit einem 30 Zoll langen, 4 Zoll weiten Dampfkessel aus Kanonenmetall, der in einem isolirten Ofen durch Kooken erhitzt wurde, aus welchem der Dampf durch Hahn und Glasrohr herausgelassen werden konnte, ergab sich Folgendes: Lässt man den Dampf bei geöffnetem Ventil, also bei gewöhnlichem Luftdruck entweichen, so zeigt sich keine El.; aber bei 1 ℔ Druck auf 1 Quadratzoll fängt die El. an sich zu zeigen; bei 3 ℔ Druck gibt der Kessel in 1 Minute des Ausströmens schon einen Funken; bei 15 ℔ beträgt, wenn durch angemessene Drehung des Hahnes bewirkt wird, dass die Menge des in derselben Zeit austretenden Wasserdampfes dieselbe bleibt, die El. das doppelte, bei 50 ℔ Druck das 3fache, bei 120 ℔ das 4fache und bei 250 ℔ das 5fache von der El. bei 3 ℔ Druck. Eine Leidner-Flasche, deren Knopf man in den Dampfstrom hält, während der äufsere Beleg mit dem Kessel oder Ofen verbunden ist, lässt sich bei 100 ℔ Druck in 2 Minuten laden, und der Apparat kann eine Elektrisirmaschine vertreten. Hierbei zeigt der Dampf in der Regel +, der Kessel — El; selten verhält es sich umgekehrt, und auch in diesem Fall zeigt sich die El. zuerst bei 1 ℔ Druck, steigt bis zu 30 ℔ Druck in demselben Verhältniss, wie im vorigen Falle, aber bei noch stärkerem Drucke zeigt der Kessel in den ersten Minuten des Ausströmens — El., und wird dann positiv. Erhitzt man einen fast leeren Kessel, bis alles Wasser in Dampf verwandelt ist, so zeigt der Kessel beim Herauslassen des Dampfes ebenfalls El., und zwar negative. Hiernach scheint nicht sowohl die Bildung des Dampfes, als vielmehr seine Niederschlagung durch die kalte Luft (oder seine Ausdehnung? GM.) El. zu erzeugen. — Je öfter der Kessel gebraucht wird, desto geneigter wird er, positiv zu werden, so dass endlich der Dampf fast immer — El. zeigt. Hierbei zeigt sich das Innere des Kessels durchaus nicht oxydirt, und Auswaschen mit Wasser benimmt ihm diese Neigung, positiv zu werden, nicht. Fügt man aber zum Wasser des Kessels sehr wenig Kali oder Natron (schwächer wirkt Kalk), so wird, [POUILLET's Versuche vergl. S. 207], der Dampf wieder so stark positiv, dass er in 1 Minute 30 Funken von $\frac{1}{2}$ Zoll Länge gibt; sehr wenig Salpetersäure oder Kupfervitriol machen den Dampf negativ; Salzsäure, Schwefelsäure, für sich oder mit Eisenfeile, und Kochsalz sind ohne Wirkung. ARMSTRONG.

PFAFF (*Pogg.* 53, 313) fand bei einem Papinischen Digestor den austretenden Dampf positiv, und den Digestor negativ, auch wenn das Wasser Kali, kohlensaures Kali, Schwefelsäure oder Kochsalz gelöst enthielt, um so stärker, unter je gröfserem Druck sich der Dampf befand, und er erhielt am meisten El., wenn die Metallplatte einige Zoll vom Rohr in den Dampf gehalten wurde, weniger in gröfserer Nähe. — Auch WILLIAMS (*Phil. Mag. J.* 18, 93) fand den Dampfkessel negativ.

Drückt man Luft in einem Kessel aufs 8fache zusammen, so wird er beim Oeffnen des Hahnes in der Regel negativ und gibt $\frac{1}{4}$ Zoll lange Funken, während die austretende Luft + El. zeigt. Man erhält mehr El., wenn der Kessel kalt und feucht, als wenn er warm und trocken ist. Ein ganz trockner Kessel gibt schon bei mäfsiger Erhitzung keine El. mehr, ein feuchter erst bei stärkerer; aber in der Kälte scheint die Feuchtigkeit die El. nicht weiter zu vermehren. Bei völlig geöffnetem Hahn, wo die Luft rascher austritt, ist die El. stärker als bei theilweise geöffnetem. ARMSTRONG. [Da der Versuch mit nicht getrockneter Luft angestellt wurde, so konnte bei ihrer Compression Wasser ver-

dichtet werden, welches sich vielleicht mit Unreinigkeiten des Kessels verband, und beim Ausströmen der Luft wieder in Dampf verwandelte. Eine Wiederholung dieser Versuche mit getrockneter Luft ist daher wünschenswerth, um zu wissen, ob die El. von chemischer oder mechanischer Ursache herrührt].

Hält ein mit dem Galvanometer verbundener Platinlöffel (*App.* 1) ein Gemisch aus Wasser und Wasserstoffhyperoxyd, und taucht man einen mit dem Galv. verbundenen Platinschwamm, Goldschwamm oder Silberschwamm oder auch fein vertheilte unedle Metalle in die Flüssigkeit, so entwickelt sich aus dem Wasserstoffhyperoxyd Sauerstoffgas, und es geht + El. vom Löffel durchs Galv. zum Platinschwamm. Wird dagegen Silberoxyd oder Kalihydrat, die, mit feuchtem Papier umwickelt, in die Platinzange gefasst werden, in die Flüssigkeit getaucht, so erfolgt ein umgekehrter Strom. Becquerel. [Im ersten Fall wird Sauerstoffgas am Metallschwamm frei, im zweiten am Platinlöffel; indem es diesen + El. entzieht, lässt es in ihnen — El. zurück. Das Wasser, welches den Sauerstoff verloren hat, nimmt — El. auf und macht + El. frei].

Da bei der Verbindung von Kohlenstoff mit Sauerstoff ersterer —, letzterer + El. zeigt (S. 290), so ist zu vermuthen, dass wenn in den Pflanzen, die Kohlensäure durch Einwirkung des Lichts wieder in Kohlenstoff, der in den Pflanzen zurückgehalten wird und in Sauerstoffgas, das sich entwickelt, zersetzt wird, die Pflanzen + El. zeigen werden. Lässt man in Pflanzenerde, die sich in 12 isolirten Schalen befindet, Samen keimen, und verbindet die Erde sämmtlicher Schalen durch einen metallischen Leiter mit dem Condensator des Elektrometers, so zeigt sich in den ersten 2 Tagen des Keimens nichts, darauf, wenn die Pflanzen weiter wachsen, — El., sowohl bei Tage als bei Nacht. Nur in 2 Fällen nahm die — El. allmälig ab und ging in schwache + El. über, die dann während der übrigen Zeit der Vegetation anhielt. Pouillet. [Sollte die langsame Verbrennung der Pflanzenerde, welche — El. erzeugen musste, dem regelmäfsigen Auftreten der + El. entgegengewirkt haben?] — Als J. Blake (*Phil. Mag. J.* 12, 540) ein Pflanzenblatt in Wasser brachte, so dass der Stiel heraus sah, und den Stiel mit dem einen Galvanometerende verband, das Blatt mit dem andern, ging + El. vom Stiele durchs Galv. ins Blatt über, im Lichte stärker als im Dunkeln, jedoch immer nach derselben Richtung. [Dieses entspricht Pouillet's Vermuthung].

c. *Von Zersetzungen begleitete Verbindungen.*

α. In unvollkommenen Leitern.

Elektricität bei Verpuffungen. Beim Zersetzen des kleesauren Silberoxyds durch Hitze (wobei es unter Zischen in Silber und kohlensaures Gas zerfällt) wird viel El. frei, jedoch nicht, wenn es mit einem Uhrglas bedeckt ist; kleesaures Quecksilberoxydul, kleesaures Kupferoxyd-Ammoniak und knallsaures Silberoxyd zeigen bei ihrer Zersetzung durch Hitze sehr wenig Elektricität. Döbereiner (*Gilb* 67, 332).

Knallsaures Silberoxyd, durch Vitriolöl oder durch das Brennglas zum Verpuffen gebracht, ladet das Elektrometer, worauf es sich befindet, positiv; bewirkt man die Zersetzung durch einen isolirten glühenden Eisendrath, so zeigt sich selten +, häufiger keine oder schwache — El.; bringt man es in einen glühenden Platinlöffel, der mit dem Elektrometer verbunden ist, so zeigt sich entweder keine oder schwache — El. — Kleesaures Silberoxyd, durch glühendes Eisen zersetzt, liefert + El.; schüttet man es in einen erhitzten Platinlöffel, so zeigt dieser + El., wenn er stark glüht, keine, wenn er schwach glüht, — El., wenn er schwächer erhitzt ist und keine, wenn er noch kälter ist, aber noch

Zersetzung des Salzes unter Zischen bewirkt. Lässt man das kleesaure Silberoxyd auf dem Elektrometer unter einem Uhrglase durchs Brennglas verpuffen, so zeigt sich keine El.; aber beim Abheben des Uhrglases negative. Lässt man das kleesaure Silberoxyd auf einem Elektrometer durchs Brennglas verpuffen, während sich in einiger Entfernung darüber ein Stanniolblatt befindet, was mit einem zweiten Elektrometer verbunden ist, so zeigt das erste Elektrometer — El., das zweite + El. Kleesaures Quecksilberoxydul, durch den glühenden Drath verpufft, ladet das Elektrometer stark negativ. — Kleesaures Kupferoxyd-Ammoniak, Schiefspulver und ein Gemenge von Schwefel und chlorsaurem Kali geben bei ihrem Verpuffen keine El. Schweigger.

Erhitzt man Salze in einem Platintiegel, der mittelst eines Drathes mit Bohnenbergers Elektrometer verbunden ist, bis zu ihrer Verpuffung oder Verzischung und entfernt die Weingeistlampe, sobald diese beginnt, so zeigt sich folgendes: Kleesaures Silberoxyd und citronsaures Silberoxyd geben starke, kleesaures Kupferoxyd-Ammoniak gibt schwache — El.; keine El. zeigen: Knallgold, knallsaures Silberoxyd, kleesaures Quecksilberoxydul und kohlensticksaures Kali, Natron oder Baryt. R. Böttger. Auch Pfaff erhielt beim kleesauren und citronsauren Silberoxyd — El.

Elektricität bei Zersetzungen durch einfache Affinität. Von dem zuerst genannten Stoffe geht die + El. durchs Galv. zum zuletzt genannten: Von Schwefelsäure zu salpetersaurem Baryt, von Bittersalz zu Kali. Becquerel. — Von Schwefelsäure, Salzsäure oder Salpetersäure zu kohlensaurem Kalk, Kali oder Natron; von kohlensaurem Kalk zu Kleesäure; von Schwefelsäure oder Salpetersäure zu salzsaurem Kalk (stark); von Schwefelsäure zu salzsaurem Baryt. Nobili. — Von Vitriolöl zu Lösungen von Kochsalz, essigsaurem Baryt oder Bleizucker; — von concentrirter schwefelsaurer Alaunerde oder Kupfervitriol zu Ammoniak; von salpetersaurem Silberoxyd zu Salzsäure; von salzsaurem Eisenoxyd zu concentrirter oder verdünnter Schwefelsäure, Ammoniak oder Kali. Walcker. — Complicirtere Fälle mit (*App.* 10) s. bei Fechner (*Pogg.* 48, 1 u. 225). — Bei der Zersetzung des Kalomels durch Salpetersäure geht + El. von der Säure durchs Galv. zum Kalomel. Delarive. — Zersetzt man in einem Metallgefäfs, welches auf dem Elektrometer steht, kohlensauren Kalk durch verdünnte Schwefelsäure, so ladet sich das Elektrometer negativ. Lavoisier u. Laplace (*Crell Ann.* 1788, 1, 351). [Auch ich erhielt — El.].

Elektricität bei Zersetzungen durch doppelte Affinität. Es geht + El. von Eisenvitriol durchs Galv. zu blausaurem Eisenoxydulkali; von Galläpfelaufguss zu Eisenvitriol. Becquerel. — Von schwefelsauren Alkalien zu salpetersaurem Baryt, Nobili. — Von salzsaurem Baryt zu kohlensaurem Natron; von salzsaurem Kalk zu Kupfervitriol; von salzsaurem Eisenoxyd zu Hydrothion-Ammoniak oder blausaurem Eisenoxydul-Kali; von Kupfervitriol zu kohlensaurem Natron oder blausaurem Eisenoxydul-Kali; von salpetersaurem Silberoxyd zu Kochsalz, essigsaurem Kali oder blausaurem Eisenoxydul-Kali, von salzsaurem Gold- oder Platin-Oxyd zu blausaurem Eisenoxydul-Kali. Walcker. — Complicirtere Fälle mit 4 Bechern s. bei Fechner.

Elektricität bei der Gährung. Bringt man in gährende Bierwürze 2 horizontale Platinplatten, die mit dem Galv. verbunden sind, die eine auf den Boden des Gefäfses, die andere nahe an die Oberfläche der Flüssigkeit, so geht anfangs, so lange sich die Hefe auf dem Boden befindet, + El. von der obern Platte durchs Galv. zur untern; später, wenn sich die Hefe nach oben begibt, umgekehrt. Also geht immer von der Hefe (an welcher sich die Blasen des kohlensauren Gases entwickeln) die — El. aus. J. Blake (*Phil. Mag. J.* 12, 589).

β. Beim Einwirken vollkommener Leiter auf unvollkommene. *Einfache galvanische Kette.*

1. *Zwei Metalle und eine Flüssigkeit.*

Stehen mit einer unvollkommen leitenden zusammengesetzten Flüssigkeit 2 Metalle in Berührung, die zugleich an irgend einem Puncte innerhalb oder aufserhalb der Flüssigkeit entweder unmittelbar oder mittelst eines guten Leiters (Drathes) mit einander verbunden sind, und hat das eine dieser Metalle das Vermögen, die Flüssigkeit durch Aneignung eines oder mehrerer ihrer Bestandtheile zu zersetzen, während das andere dieses Vermögen nicht oder in geringerem Grade besitzt, so erfolgt 1) diese Zersetzung und Bildung einer neuen Verbindung blofs an ersterem Metall, während letzteres, wenn es für sich mit der Flüssigkeit in Berührung wäre, öfters ebenfalls zersetzend auf die Flüssigkeit wirken und denselben oder dieselben Bestandtheile daraus aufnehmen würde; 2) sie erfolgt rascher, als wenn sich ersteres Metall allein in der Flüssigkeit befände; 3) derjenige oder diejenigen Bestandtheile der Flüssigkeit, welche durch Entziehung der andern mittelst des ersten Metalles in Freiheit gesetzt werden, scheiden sich nicht da aus, wo dieses einwirkt, sondern an der Oberfläche des letztern Metalles und 4) ist hiermit ein starker elektrischer Strom wesentlich verbunden, und zwar geht, wenn das erstere Metall aus der Flüssigkeit Sauerstoff, Chlor, Iod, Schwefel und ähnliche sogenannte elektronegative Stoffe aufnimmt, und Wasserstoff, Metalle und andere sogenannte elektropositive Stoffe abscheidet, die + El. vom nicht zersetzenden Metalle direct zum zersetzenden, und wenn man sich den Strom durch die Flüssigkeit fortgesetzt denkt, von dem zersetzenden Metalle durch die Flüssigkeit zu dem sich passiv verhaltenden.

[a. Die sogenannten elektronegativen Stoffe, wie Sauerstoff, Chlor, Brom, Schwefel u. s. w. halten neben Wärme + El. gebunden und die sogenannten elektropositiven Stoffe, wie Wasserstoff und Metalle — El. Bei der Verbindung eines elektropositiven Stoffes mit einem elektronegativen gleichen sich die entgegengesetzten Ell. mehr oder weniger zu Feuer aus; im Wasser z. B. hat der Sauerstoff seine + El. und der Wasserstoff seine — El. verloren (S. 153 u. 154).

b. Kommt ein Metall, wie Zink, mit Wasser in Berührung, so bewirkt es durch seine grofse Affinität zum Sauerstoff, dass sich die Sauerstoffatome der zunächst liegenden Wasseratome gegen das Zink richten und die Wasserstoffatome abwärts; diese Richtung pflanzt sich durch die ganze Wassermasse fort, so dass immer das Wasserstoffatom des einen Wasseratoms dem Sauerstoffatom des folgenden Wasseratoms zunächst liegt (*App.* 12).

c. Die dem Zink zunächstliegenden Sauerstoffatome vereinigen sich mit diesem zu Zinkoxyd. Hierbei wird die — El. des Zinks frei; zu-

gleich hat der freiwerdende Wasserstoff wieder die — El. aufzunehmen, welche er bei seiner Verbindung mit Sauerstoff zu Wasser verloren hatte; er entzieht daher dieselbe dem Zink; aber das zwischen dem Zink und dem Wasserstoffatom befindliche Sauerstoffatom erschwert diesen Uebertritt der El. Daher häuft sich eine äufserst geringe Menge — El. im Zink an, und eine entsprechende Menge + El. im Wasser, weil der Theil des sich entwickelnden Wasserstoffgases, der keine — El. vom Zink erhält, diese aus der Wärme des Wassers aufnimmt, also + El. darin frei macht.

d. Befindet sich im Wasser neben dem Zink, aber ohne es zu berühren, ein anderes Metall z. B. Kupfer, so zieht dieses ebenfalls die Sauerstoffatome des Wassers an, und man kann vermuthen, dass indem die Wasseratome ihre Sauerstoffatome beiden Metallen zukehren (*App.* 12, 13) zwischen beiden Metallen, näher am Kupfer als am Zink, eine Gränze x gegeben ist, an welcher je 2 Wasserstoffatome an einander stofsen.

e. Sind dagegen Zink und Kupfer oder ein anderes Metall, welches geringere Affinität gegen den Sauerstoff besitzt, als das Zink, unmittelbar oder durch einen Drath (z. B. durch den des Galvanometers) metallisch verbunden, so tritt folgende Aenderung ein: die im Zink frei werdende — El. geht von diesem einem mehr oder weniger grofsen Theile nach direct ins Kupfer über, zieht von diesem aus das Wasserstoffatom des zunächst liegenden Wasseratoms einer jeden Reihe der zwischen dem Zink und Kupfer befindlichen Wasseratome an, tritt in dieses über, und lässt es als Wasserstoffgas frei werden. Es sind in diesem Fall alle Sauerstoffatome gegen das Zink gerichtet, wegen dessen gröfserer Affinität zu Sauerstoff, und alle Wasserstoffatome gegen das Kupfer, wegen ihrer Anziehung zu der aus diesem überströmenden — El. *Es ist gleichgültig, ob man sagt, — El. gehe durch den Metallbogen vom Zink zum Kupfer, oder + El. gehe vom Kupfer zum Zink.*

f. In jeder Reihe der Wasseratome zwischen Zink und Kupfer ist eine Durcheinanderschiebung der Sauerstoffatome vom Kupfer gegen das Zink und der Wasserstoffatome vom Zink gegen das Kupfer anzunehmen, wobei das Wasser durch die ganze Masse in seiner Mischung unverändert bleibt, und nur am Zink Sauerstoff gebunden und am Kupfer Wasserstoffgas frei gemacht wird. Nehmen wir an, zwischen dem Zink und Kupfer befinden sich in einer Reihe nur 4 Atome (in der Wirklichkeit möchte diese Zahl bei geringer Entfernung der 2 Metalle viele Millionen betragen), so nimmt das Zink das Sauerstoffatom 1 auf und am Kupfer entwickelt sich das Wasserstoffat. 4. Es tritt nun das Wasserstoffat. 1 mit dem Sauerstoffat. 2, desgl. H2 mit O3 und H3 mit O4 zusammen und ungeachtet der Abscheidung der beiden Bestandtheile des Wassers an verschiedenen Orten bleibt in der Mitte Alles scheinbar ruhig, unverändert, es zeigt sich keine sichtbare Strömung im Wasser (*App.* 15, a). Da aus der Reihe 1 At. Wasser verschwunden ist, so tritt vom benachbarten Wasser ein Atom 5 in die Reihe ein (*App* 15, b). In dieser Reihe sind alle Wasserstoffatome gegen das Zink gekehrt; aber dessen Affinität zum Sauerstoff bewirkt sogleich eine Umkehrung der Wasseratome um einen halben Kreis, so dass jetzt wieder alle Sauerstoffatome gegen das Zink gerichtet sind (*App.* 15, c). Das Zink vereinigt sich jetzt mit dem O at. 2 und am Kupfer wird das H at. 5 entwickelt, und so wiederholt sich dieser Vorgang so lange, als noch eine Oxydation des Zinks statt findet. Die Wasserstoffatome bewegen sich rechts hin in halben Kreisen, das einemal nach oben, das anderemal nach unten, die Sauerstoffatome links hin, das einemal nach unten, das andere mal nach oben, bis erstere ans Kupfer gelangt sind und sich hier entwickeln, und bis letztere ans Zink gelangt sind, und sich mit diesem vereinigt haben. Man kann diese Durcheinander-Bewegung der zweierlei Atome durch die Linien (*App.* 16) ausdrücken.

g. Hiernach sind 2 Arten von chemischer Wirkung zu unterscheiden: die *rein chemische* und die *galvanisch chemische*. Erstere tritt ein, wenn das Zink für sich mit Wasser in Berührung ist (b, c); es zeigt sich hier kein el. Strom, weil die — El. vom Zink sogleich an den Wasserstoff übergeht. Ist dagegen das Zink mit einem andern vollkommenen Leiter verbunden, der hierbei nur die passive Rolle des Ueberführens der — El. an den Wasserstoff spielt (e, f), so zeigt sich die galvanisch chemische Wirkung, bei welcher die El. den Weg vom Zink zum Kupfer, auch wenn der Verbindungsdrath der 2 Metalle äufserst lang ist, durchläuft, und bei welcher eine Durcheinanderschiebung der Atome der Flüssigkeit statt findet.

h. Die Ursache der rein chemischen und der galvanisch chemischen Wirkung liegt in der Affinität des Zinks zum Sauerstoff; die der letztern aufserdem in der Schwierigkeit, welche das zwischen dem Zink und dem Wasserstoffatom gelagerte Sauerstoffatom dem Uebertritt der — El. vom Zink an den Wasserstoff in den Weg legt. Da die El. Metalle mit der gröfsten Leichtigkeit und Schnelligkeit durchströmt, so zieht sie den Umweg vom Zink zum Kupfer vor und bewirkt die Durcheinanderschiebung der Atome des Wassers, welche bei der Beweglichkeit einer tropfbaren Flüssigkeit und da eben so viele neue Verbindungen, wie Trennungen erfolgen, keinen bedeutenden Widerstand zu veranlassen scheint.

i. Letzterer Widerstand ist jedoch grofs genug, um in der Regel zu bewirken, dass neben der galvanisch chemischen Wirkung ein Theil der rein chemischen Wirkung stehen bleibt. Die — El. benutzt beide Wege, um vom Zink zum Wasserstoff überzugehen, den directen und den durchs Kupfer; und je stärker die rein chemische Wirkung ist, desto schwächer ist der el. Strom. Die galvanisch chemische Wirkung, und also der el. Strom ist um so stärker, und die rein chemische Wirkung um so kleiner: 1) Je näher das Kupfer dem Zink in der Flüssigkeit, weil dann der Widerstand, den die Durcheinanderschiebung der Atome der Flüssigkeit leistet, etwas geringer ist. — 2) Eine je gröfsere Oberfläche das Kupfer der Flüssigkeit darbietet, weil hierdurch der Uebertritt der — El. aus dem Kupfer an den Wasserstoff des Wassers erleichtert wird. — 3) Je fleifsiger die Wasserstoffblasen, die sich am Kupfer ansetzen und seine Oberfläche vermindern, mechanisch entfernt werden. — 4) Je reiner das Zink ist, und also an allen Puncten seiner Oberfläche den Sauerstoff des Wassers mit gleicher Kraft anzieht. Hält es auch nur eine kleine Menge fremder Metalle (Quecksilber ausgenommen) beigemischt, so bilden diese mit einem kleinen Theile des Zinks Legirungen, welche durch die übrige Zinkmasse mechanisch zerstreut sind; da diese eine geringere Affinität zum Sauerstoff haben, als das reine Zink, so wirken sie dem Kupfer ähnlich, führen, während der Sauerstoff an das reine Zink tritt, die hieraus entwickelte — El. an den Wasserstoff über, und veranlassen hierdurch eine *örtliche galvanisch chemische Wirkung*, durch welche der Strom vom Zink zum Kupfer geschwächt wird. — 5) Eine umgekehrte Wirkung äufsert ein Ueberzug des Zinks mit Quecksilber; das amalgamirte Zink zeigt mit Wasser und verdünnter Säure blofs die galvanisch chemische, gar nicht die rein chemische Wirkung. Welche Ursache hier den directen Uebertritt der — El. vom Zink zum Wasserstoff hindert, bleibt zu erforschen. — 6) Auch die Natur der Flüssigkeit hat Einfluss; so ist Wasser geneigter zur galvanisch chemischen Wirkung, Salpetersäure zur rein chemischen, vielleicht, weil das Sauerstoffatom den Uebergang vom Zink zu den kleinen Wasserstoffatomen mehr erschwert, als zu den viel gröfseren und daher über die Sauerstoffatome hervorragenden Atomen des aus der Salpetersäure freiwerdenden Stickoxyds.

k. Zink, mit Kupfer verbunden, nimmt den Sauerstoff einer wässrigen Flüssigkeit leichter und schneller auf, als Zink für sich, und ent-

wickelt daher in derselben Zeit eine gröfsere Menge Wasserstoffgas; denn die Uebertrittspuncte der — El. zum Wasserstoff sind vermehrt, und der Uebertritt ist erleichtert.

l. Da das beim Einwirken des Wassers auf Zink sich erzeugende Oxyd die Oberfläche des Metalls bedeckt, und dadurch seine Berührung mit dem Wasser immer mehr erschwert, so geht sowohl bei Zink für sich, als bei Zink mit Kupfer die Oxydation höchst langsam vor sich, daher auch zu dem mit dem Zink verbundenen Kupfer in einer gegebenen Zeit nur wenig — El. überströmt. Die Gegenwart von Säure und andern Stoffen beschleunigt die Oxydation des Zinks 1) durch die prädisponirende Affinität der Säure zu dem zu bildenden Zinkoxyd und 2) durch Auflösen desselben, so dass die Zinkfläche blank bleibt. Es geht jetzt in derselben Zeit viel mehr — El. vom Zink zum Kupfer über, oder es entsteht ein Strom von weit gröfserer *Quantität;* aber die *Spannung* des Stroms, d. h. seine Schnelligkeit und sein Vermögen, Hindernisse, die sich seiner Bewegung entgegensetzen, zu überwinden, braucht desshalb nicht gröfser zu sein; denn diese hängt von der Menge von — El. ab, welche sich im Zink, das nicht mit Kupfer verbunden ist, anhäufen kann, bevor sie das Hinderniss, welches das zwischen Zink und Wasserstoffatom gelagerte Sauerstoffatom abgiebt, überwindet und an den Wasserstoff direct übertritt. Es ist ferner zu vermuthen, dass das bei Gegenwart einer Säure sich bildende Zinksalzatom sich in Gesellschaft des zunächst liegenden Wasserstoffatoms vom Zink gegen das Kupfer nach der unter f) beschriebenen Weise fortbewegt, während sich die freie Säure in Gesellschaft von Sauerstoffatomen des Wassers von der Kupferseite nach der Zinkseite begibt.

m. Auf entsprechende Weise verhält es sich mit Zink und Kupfer in andern Flüssigkeiten. Aus der Salpetersäure nimmt das Zink Sauerstoff auf, während — El. in das daraus freigemachte Stickoxydgas übergeht; aus Mehrfach-Schwefelkalium nimmt es Schwefel auf, und die — El. tritt an das eines Theiles seines Schwefels beraubte Schwefelkalium u. s. w.

n. Wie mit Zink und Kupfer verhält es sich mit allen übrigen Metallen und andern vollkommenen Leitern, wenn wenigstens der eine der 2 Leiter die Flüssigkeit zu zersetzen vermag. Immer bestimmt die verschiedene Affinität, welche die 2 Leiter gegen den elektronegativen Bestandtheil der Flüssigkeit haben, die Richtung des Stromes. Die — El. geht immer von dem Metalle, welches sich vermöge gröfserer Affinität den elektronegativen Bestandtheil aneignet, durch den Metallbogen zum andern Metall, oder was dasselbe ist, vom letztern Metall geht + El. zu dem in Verbindung tretenden, und, wenn man will, von diesem durch die Flüssigkeit zu dem unthätigen. Die *Menge* oder *Quantität* des el. Stroms steht zu der Stärke der galvanisch chemischen Wirkung in geradem Verhältniss; je mehr elektronegativer Bestandtheil vom Metall aufgenommen wird, desto mehr El. geht über, vorausgesetzt, dass nicht zugleich rein chemische Wirkung statt findet, durch welche der el. Strom geschwächt oder aufgehoben wird. Folgende Umstände haben auf die reichliche Verbindung des Metalls mit dem elektronegativen Bestandtheil der Flüssigkeit Einfluss, und können somit den el. Strom vermehren: Gröfsere Affinität und geringere Cohäsion des Metalls, höhere Temperatur, leichterer Uebergang der — El. aus dem elektronegativen Metalle in die Flüssigkeit vermöge blankerer und gröfserer Oberfläche. — Die *Spannung, Intensität* des el. Stromes ist wohl um so gröfser, je gröfser die Differenz zwischen den Affinitäten der 2 Metalle zum elektronegativen Bestandtheil; doch ist zugleich der Einfluss der (S. 303, 1) angeführten Umstände zu beachten.

o. Das mit der gröfsern Affinität gegen den elektronegativen Bestandtheil der Flüssigkeit begabte Metall kann sich durch deren Einwir-

kung mit einem Product überziehen, was die Berührung zwischen Metall und Flüssigkeit erschwert oder aufhebt; in diesem Fall kann das andere Metall seine Affinität geltend machen und somit eine *Umkehrung des elektrischen Stromes* bewirken.

p. Auch wenn 2 vollkommene Leiter der Flüssigkeit keinen Bestandtheil entziehen, können sie einen Strom erregen, wenn der eine derselben einen seiner Bestandtheile an dieselbe oder an das Metall abtritt. So geht von Mangan-, Blei- oder Silber-Hyperoxyd in verschiedenen Flüssigkeiten + El. durchs Galv. zum Platin oder Kupfer über. Denn, indem sie Sauerstoff an die Flüssigkeit abtreten oder auch mittelst der Durcheinanderschiebung an das Metall schicken, nimmt ihr mehr oder weniger reducirtes Oxyd die verlorne — El. wieder auf, welche durch den Metallbogen vom Platin oder Kupfer zuströmt; und dieses erhält entweder die — El. von der Flüssigkeit, welche diese bei ihrer Aufnahme von Sauerstoff frei werden lässt oder entwickelt sie, wenn es selbst den Sauerstoff aufnimmt, aus sich selbst.]

Versuche mit Wasser. Schichtet man übereinander: Messing, Zink, trocknes Holz, feuchtes Holz, Zink, Messing, so theilt letzteres Messing dem Condensator des Elektrometers — El. mit. Delarive. — Dasselbe gelingt mit Kupfer, Zink, 4 Lagen trocknem Papier, 1 Lage feuchtem Papier, Zink, Kupfer; auch kann man die 2 Kupferplatten weglassen; das erste Zink theilt dem Elektrometer +, das letzte — El. mit. Auch wenn man einen Zinkstab mit Papier umwickelt, und die Hälfte desselben befeuchtet, theilt das feuchte Ende dem Elektrometer +, das trockne, wenn sich auf dem Condensator ein feuchtes Papierblatt zur Herstellung der Leitung befindet, — El. mit. Fechner. [Im letzten Zink sammelt sich (S. 301, c) — El. an, im feuchten Holz oder Papier + El., die sich dem Elektrometer mittheilen, wenn man es mit dem Zink oder mit der Feuchtigkeit in Berührung bringt].

Eine Auflösung von 1 Th. Kalium in 100 Th. Quecksilber ist in reinem Wasser stark positiv gegen Platin; desgl. blankes Blei gegen Platin. Weil sich Kalium- und, wiewohl in geringem Grade, Blei-Oxyd in Wasser lösen, so bedarf es hier zur Hervorbringung eines starken Stromes keiner Säure. Faraday *).

Gibt ein Zinkstreifen mit einem Platinstreifen in luftfreiem Wasser zuerst 15° Ablenkung, so nimmt diese bei längerem Schliefsen der Kette auf 1° ab, steigt aber wieder auf 15°, wenn man die Kette 24 Stunden geöffnet lässt. Das durch die Verbindung mit Platin unter luftfreiem Wasser unthätig gewordene Zink verhält sich gegen frisch eingetauchtes negativ. In lufthaltigem Wasser dagegen gibt ein Zink- Kupfer-Paar anhaltend die Ablenkung von 15°. Buff.

Eisen, welches für sich unter Wasser rostet, bleibt in Berührung mit Zink, welches sich allein oxydirt, blank. Wetzlar. — Sogenanntes *galvanisirtes Eisen*, durch einen Anstrich mit gepulvertem Zink geschützt.

---

*) Diese und die meisten der folgenden Versuche wurden so angestellt, dass man die 2 mit der Flüssigkeit in Berührung gesetzten Metalle mit den Enden des Galvanometerdrathes verband. Wenn es dem eingeführten Sprachgebrauch gemäfs heifst, ein Metall sei positiv gegen das andere und das andere negativ gegen das erste, so ist darunter zu verstehen, dass sich die + El. vom negativen Metall durchs Galvanometer zum positiven (und, wie zum Theil angenommen wird, vom positiven durch die Flüssigkeit zum negativen) bewegt. Kurz das positive Metall ist das chemisch thätige, welches durch Aufnahme eines elektronegativen Bestandtheils der Flüssigkeit — El. in sich entwickelt und diese durchs Galvanometer zum unthätigen, negativen Metalle, schickt, oder von diesem + El. erhält (S. 302, e).

Blankes Blei verhält sich gegen Eisen in reinem Wasser positiv, angelaufenes negativ. YORKE. — In reinem Wasser ist das Blei anhaltend, aber sehr schwach positiv gegen Eisen, wobei sich auch das Eisen oxydirt, nur schwächer; in Brunnenwasser ist das Blei anfangs positiv, aber bald wird es das Eisen, bleibt es und oxydirt sich. WETZLAR. [Wohl weil das Blei einen Ueberzug erhält (S. 304, o)].

Gold gibt mit Platin in reinem Wasser keinen Strom. WALCKER, BECQUEREL; desgl. geben Gold oder Platin keinen Strom mit Magneteisen, Eisenglanz, Kupferoxydul oder Schwefelkies. BECQUEREL.

Vereinigt man das nasse und das trockene Ende eines Stücks Braunstein mit dem Galvanometer, so geht + El. vom trocknen Ende durchs Galvanometer zum feuchten. — Ein Braunsteinkrystall ist mit Platin am Galvanometer in Wasser schwach positiv; der Strom hört bald auf, zeigt sich aber wieder, wenn man die Kette wenigstens 5 Minuten offen lässt. Eben so verhält sich Platin mit Graphit oder Anthacit, nur dass letzterer dabei positiv wird. — Auch Gold, Magneteisen, Eisenglanz, Kupferoxydul oder Schwefelkies werden in Wasser mit Braunstein oder Graphit positiv. BECQUEREL. [Wegen Braunstein (S. 305, p); hat der Graphit Sauerstoff aus der Luft in sich verdichtet, wodurch er wirkt?]. Platin ist mit Bleihyperoxyd in reinem Wasser positiv. SCHÖNBEIN.

Legt man auf den Condensator des Elektrometers Platin, dann feuchtes Papier, dann Braunstein, und berührt diesen mit trockenem Holz, so zeigt sich im Condensator — El. — Sind Platin und Braunstein mit dem Galv. verbunden, so geht + El. vom Braunstein durchs Galv. zum Platin; der Strom ist in reinem Wasser sehr schwach, kräftiger mit verwirrt krystallisirtem Braunstein, als mit einzelnen grofsen Krystallen, weil ersterer zur Zersetzung geneigter ist. Liegt der Braunstein längere Zeit für sich in Wasser und verbindet man ihn dann in Salpetersäure mit dem Platin, so geht der Strom anfangs umgekehrt, ein Beweis, dass der Braunstein durch Wasser oberflächlich verändert wird. DELARIVE.

Gibt Zink mit Kupfer in Wasser am Volta'schen Elektrometer 4°, so gibt es mit Silber 4½, mit Kohle 4¾, mit Gold 5, mit schwarzem Schwefelquecksilber 5½, mit Schwefelkies 6, mit Braunstein 6½ und mit Bleihyperoxyd 9½. ROSENSCHÖLD.

Elektrische Reihe der Metalle im Wasser, mit dem elektropositivsten angefangen: Zink, Blei, Zinn, Eisen, Antimon, Wismuth, Kupfer, Silber, Gold. FECHNER.

Versuche mit verdünnten Säuren, mit Ausnahme der Salpetersäure. Eine Auflösung von 1 Th. Kalium oder Natrium in 1000 Th. Quecksilber ist sehr positiv gegen Zink. — Zinkamalgam ist positiv gegen Zink und Zinnamalgam gegen Zinn. H. DAVY.

Ganz reines Zink löst sich viel langsamer in verdünnter Schwefelsäure als käufliches, welches über 1 Procent Eisen, nebst Kadmium und Spuren von Blei und Zinn hält, oder als eine Legirung von 10 Th. reinem Zink mit 1 Th. Zinn, Blei, Eisen oder Kupfer, weil diese Beimischungen eine örtliche galvanisch chemische Wirkung zu Wege bringen (S. 303, i, 4). — Bringt man käufliches und reines Zink in verschieden stark verdünnte Schwefelsäure (die angegebenen Procente zeigen die Menge wasserfreier Schwefelsäure in der Flüssigkeit an), so verhalten sich die Zeiten, die nöthig sind, um gleichviel Wasserstoffgas zu erhalten, wie folgt:

	20,2	25,64	29,85	35,28	43,25	64,2 Procent.
Käufliches Zink	3	1,5	1	1,5	2	4,5
Reines Zink	108	55	15	13	12	45

Also löst verdünnte Schwefelsäure, 25 bis 43 Procent wasserfreie Säure haltend, das käufliche Zink, und die mit 30 bis 43 Procent das reine am schnellsten. Die Gasentwicklung ist anfangs sehr langsam,

nimmt allmälig zu und erreicht beim käuflichen Zink in 10 Minuten, beim reinen in mehreren Stunden ihr Maximum; nur bei 64 Procent Säuregehalt nimmt die Entwicklung bald ab [wegen Bedeckung mit schwefelsaurem Zinkoxyd ?]. DELARIVE.

Legirungen von 10 Th. Zink mit 1 Th. Zinn, Blei, Eisen oder Kupfer verhalten sich in verschieden verdünnter Schwefelsäure in Vergleich mit reinem und käuflichem Zink, was die zur Entwicklung einer gleichen Wasserstoffgasmenge erforderliche Zeit betrifft, wie folgt:

	20,2	25,64	29,85 Proc.		20,2	25,64	29,85 Proc
Reines Zink	207	110	30	Blei-Zink	12	9	10
Käufl. Zink	4	3	2	Eisen-Zink	4	3	2
Zinn-Zink	24	12	12	Kupfer-Zink	5	6	4

Bei Kupferzink nimmt die Gasentwicklung immer mehr ab, weil es sich mit einer schwarzen Haut von Kupferoxyd [metallischem Kupfer ?] bedeckt, bei deren Hinwegnahme die Wirkung wieder lebhaft wird. — Durch Umwickeln des reinen Zinks mit einem Platindrath wird die Auflösung sehr beschleunigt. DELARIVE.

Bringt man 4 gleich grofse Zinkkugeln in 4 gleich grofsen Gefäfsen 1 Stunde lang mit gleichviel verdünnter Schwefelsäure zusammen, so lösen sich von der Zinkkugel im Glasgefäfs 1,5, im Silbergefäfs 51, im Goldgefäfs 65 und im Platingefäfs 79 Milligramm. Bringt man sie hierauf in 4 Glasgefäfsen mit gleichviel derselben Säure wieder 1 Stunde lang zusammen, so verliert die vorher im Glasgefäfs gewesene Kugel 1,5, die vom Silbergefäfs 5, die vom Goldgefäfs 8 und die vom Platingefäfs 11 Milligramm. BOUCHARDAT (*Ann. Chim. Phys* 53, 284). [Hatten die Kugeln beim zweiten Versuch dieselbe Temperatur?]

Kugeln von reinem Zink, gleiche Zeit mit verdünnter Salzsäure, verdünnter Schwefelsäure oder mit wässrigem Ammoniak in Berührung, erleiden nach BOUCHARDAT je nach der Natur der Gefäfse, worin sie sich befinden, folgende Gewichtsverluste:

Gefäfse	Salzs.	Schwefels.	Ammon.	Gefäfse	Salzs.	Schwefels.	Ammon.
Glas	4	3		Silber	58	65	22
Schwefel	5	3	1	Gold	52	100	24
Reisblei	10			Platin	55	116	27
Zinn	12	12	12	Kupfer	70	150	40
Blei	14	28	15	Messing	124	190	103
Antimon	41	38	18	Eisen		130	
Wismuth	45	38	20				

Bei Kugeln von käuflichem Zink beträgt in ¼ Stunde in verdünnter Schwefelsäure der Gewichtsverlust in Glas 9, in Schwefel 10, in Blei 310, in Antimon 350, in Wismuth 342, in Silber 665 und in Platin 712. BOURCHARDAT.

Bringt man 2 gleich grofse Zinkbleche in verdünnte Schwefelsäure (1 Vitriolöl auf 8 bis 16 Wasser), und verbindet das eine mit einer blanken Bleiplatte, so verliert gerade dieses viel weniger an Gewicht [diesem widerspricht BOUCHARDAT's Angabe]; bei Salzsäure verhält es sich umgekehrt. RUNGE (*Pogg.* 43, 581).

Um *amalgamirtes Zink* zu erhalten, bringt man auf das Zink Quecksilber nebst verdünnter Schwefelsäure, und verbreitet beide Flüssigkeiten auf der Platte mittelst eines Bäuschchens unter bisweiliger Erneuerung der Säure. MASSON (*Ann. Chim Phys.* 60, 334). Oder man bedeckt den Boden einer geräumigen Schale mit Quecksilber, übergiefst dieses mit concentrirter Salzsäure, taucht die Zinkplatte so ein, dass ihre Oberfläche das Quecksilber berührt, wendet sie nach 2 — 3 Secunden und zieht sie dann heraus. LIEBIG (*Ann. Pharm.* 29, 111). [Diese

Ueberziehung mit Quecksilber beruht auf einem eigenthümlichen galvanischen Process, sofern das Quecksilber, welches, an einem Puncte mit dem Zink in Berührung, und die aus ihm freiwerdende — El. aufnehmend, statt die Durcheinanderschiebung der Atome zu veranlassen, sich wegen seiner Beweglichkeit dem Zink fortschreitend anlagert, um so unmittelbar dem Wasserstoffatom des Wasseratoms, welches seinen Sauerstoff an das Zink abgetreten hat, die — El. mitzutheilen].

Verdünnte Schwefelsäure greift amalgamirtes Zink für sich nicht an, aber lebhaft, unter el. Strömung, das mit Platin oder andern Metallen verbundene, wobei sich das Wasserstoffgas blofs am Platin, nicht am Zink entwickelt. Faraday. — Das amalgamirte Zink bedeckt sich in verdünnter Schwefelsäure nach einiger Zeit mit Gasblasen, welche stark anhaften und verliert in 24 Stunden noch lange keinen Gran. Das adhärirende Wasserstoffgas schützt daher das Zink vor der Auflösung. Verbindet man das amalgamirte Zink mit Platin, so entwickelt sich das Wasserstoffgas an diesem reichlich und das Zink löst sich. Hält die verdünnte Schwefelsäure etwas Salpetersäure beigemischt, durch welche der Wasserstoff in Ammoniak verwandelt wird, so löst es auch das nicht mit Platin verbundene amalg. Zink auf. Daniell, Delarive [Aber auch reines Zink bedeckt sich mit Blasen und löst sich doch auf]. — Der Quecksilberüberzug macht die Oberfläche des Zinks gleich, so dass die etwa darin enthaltenen Legirungen keine örtliche galvanisch chemische Wirkung hervorbringen können, das käufliche Zink wird durch diesen Ueberzug dem reinen ähnlich. Grove. [Aber reines Zink löst sich auf, wenn auch langsam, amalgamirtes gar nicht. Das Quecksilber scheint auf eine unbekannte Weise den directen Uebertritt der — El. aus dem Zink an den Wasserstoff zu hindern (S. 303, i, 5)].

Amalgamirtes Zink ist in verdünnter Schwefelsäure positiv gegen nicht amalgamirtes, H. Davy; weil letzteres, wegen der starken rein chemischen Wirkung, schneller von gesättigter Schwefelsäure umgeben wird [die aber durch die reichliche Gasentwicklung gerade am schnellsten entfernt werden sollte] Faraday.

Bringt man 2 gleich grofse amalgamirte Zinkstücke unter verdünnte Schwefelsäure, und verbindet das eine mit Kupfer, so lösen sich von diesem Zink auf 1 Th. Wasserstoff, der sich am Kupfer entwickelt, 32,31 Th. Zink auf (1 At. H auf 1 At. Zn), während das andere Stück nichts verloren hat. Faraday.

Amalgamirtes Zink erzeugt mit Kupfer keinen viel reichlicheren Strom als gewöhnliches. Poggendorff.

Eine mit Kupfer verbundene amalgamirte Zinkplatte verliert in verdünnter Schwefelsäure in der zweiten halben Stunde mehr an Gewicht als in der ersten, in der dritten noch mehr u. s. w. bis man sie wieder frisch amalgamirt. Binks.

Amalgamirtes Zink mit amalgamirtem Kupfer, welches in Quecksilber taucht, oder blofs mit amalgamirtem Platin, in verdünnter Schwefelsäure, zeigt sich anfangs stark positiv, aber in einigen Minuten hört der el. Strom völlig auf; ersetzt man dann das amalgamirte Zink durch nicht amalgamirtes Platin, so geht ein starker Strom in entgegengesetzter Richtung. Das amalgamirte Metall ist positiv. Vielleicht verbindet sich das Quecksilber mit Wasserstoff und wird dadurch so positiv, wie das amalgamirte Zink. Grove.

Reisblei oder frisch geglühte Gaskooke mit amalgamirtem Zink in Schwefelsäure entwickeln sogleich Wasserstoffgas; dagegen porose Kooke oder Buxbaumholzkohle erst nach einiger Zeit, weil sie die ersten Antheile des abgeschiedenen Wasserstoffes binden. Werden sie hierauf für sich in eine Auflösung von Blei, Kupfer, Quecksilber, Silber oder Gold gebracht, so überziehn sie sich mit einer dünnen Metallhaut, so wie sie auch aus Iodsäure Iod frei machen. Die Kooke hält den Wasserstoff oft 48 Stunden lang zurück. Smee.

Zink gibt mit Eisen in verdünnter Schwefelsäure bei gleicher Gröfse der Platten einen 4 mal reichlicheren Strom als Kupfer, so dass eine 10 paarige Batterie von Zink-Eisen in 7 Minuten so viel Knallluft liefert (wenn die Polardräthe durch Wasser geleitet werden), als eine gleiche von Zink-Kupfer. Aber blofs die Quantität des el. Stromes ist bei Zink-Eisen gröfser, die Spannung ist geringer. Im ersten Augenblick des Eintauchens ist auch die Menge gröfser bei Zinkkupfer; aber das Kupfer bedeckt sich, während das Eisen blank bleibt, mit einer dunklen Schicht von Oxyd [Schwefelkupfer?], welche die el. Leitung zwischen Kupfer und Flüssigkeit erschwert. Lässt man ein Zink-Kupfer- und ein Zink-Eisen-Paar 12 Stunden in Thätigkeit, so zeigt sich folgender Metallverlust: Kupfer 0; damit verbundenes Zink 96 Gran; Eisen 6 Gran; damit verbundenes Zink 74 Gran. Also löst sich auch vom Eisen etwas auf, und von dem mit Kupfer verbundenen Zink mehr als vom andern; und dennoch ist bei Zink-Eisen die Quantität des Stromes viel gröfser [Also bei Zink-Kupfer mehr rein chemische Wirkung]. Martyn Roberts (*Phil. Mag. J.* 16, 142; 19, 106).

Zink-Eisen liefert sogar einen reichlicheren Strom als Zink-Silber oder Zink-Platin, sowohl in verdünnter Schwefelsäure, als in verdünnter Salpetersäure, und die Platten von Zink-Platin müssen eine 3 mal so grofse Oberfläche haben, als die von Zink-Eisen, um gleich viel. El. zu liefern. Aber die Spannung des durch Zink-Eisen erregten Stromes ist geringer. Beträgt die El.-Menge von Zink-Eisen 260, so ist die von Zink-Kupfer 100; werden die 2 Platten durch einen 50 Fufs langen Drath verbunden, so beträgt die Menge bei Zink-Eisen 33,7, bei Zink-Kupfer 18. Der Widerstand des langen Drathes mindert daher die Menge bei Zink-Eisen von 100 auf 13, bei Zink-Kupfer von 100 auf 18. — Sind die Platten durch einen 2000 Fufs langen feinen Drath vereinigt, so verhält sich die Menge der bei Zink-Eisen übergehenden El. zu der bei Zink-Kupfer übergehenden = 1000 : 1678. Mit amalgamirtem Eisen liefert das Zink einen viel schwächeren Strom als mit gewöhnlichem. Poggendorff.

Schon Göttling (*Gilb.* 28, 475) errichtete eine kräftige Säule mit auf der einen Seite verzinkten Eisenblechtafeln und befeuchteten Tuchscheiben.

Kadmium ist in verdünnter Schwefelsäure positiv gegen Eisen und liefert 400 mal mehr El. als Kupfer mit Platin. Dennoch löst sich hierbei mehr Eisen auf, als Kadmium. Poggendorff [Verdient Beachtung].

Zinn ist mit Blei in concentrirter wässriger Klee- oder Wein-Säure positiv, in sehr verdünnter negativ. Fechner. — Zinn ist mit Eisen oder Kupfer in verdünnter Säure positiv, Delarive; und ein Stahldrath mit Zinn unter verdünnter Salzsäure bleibt daher blank, verliert nichts an Gewicht. J. Davy.

Zinnkugeln von gleicher Gröfse erleiden in sehr verdünnter Salzsäure binnen 1 Stunde, je nach der Natur des Gefäfses, worin sie liegen, folgenden Gewichtsverlust: Glas oder Schwefel 3, Blei 12, Silber 19, Antimon 34, Wismuth 36, Kupfer 70, Platin 85, Gold, 201. Bouchardat.

Blankes Blei ist in verdünnter Säure gegen Eisen und Kupfer positiv, angelaufenes negativ. Yorke. — In verdünnter Salz- oder Schwefel-Säure ist das Eisen vom ersten Augenblick an positiv gegen Blei. Wetzlar. [War das Blei ganz blank?]. — Eisen in Berührung mit Blei löst sich langsamer in verdünnter Schwefelsäure, als für sich; das Eisen wird in einigen Tagen matt und bedeckt sich mit schwefelsaurem Bleioxyd. In verdünnter Salzsäure dagegen beschleunigt die Verbindung mit Blei die Auflösung des Eisens. Runge.

In kalter verdünnter Schwefelsäure ist Zinn schwach positiv gegen Blei, in heifser schwach negativ. Gegen Eisen ist das Zinn in kalter Säure positiv, in heifser öfters schwach negativ. Faraday.

Antimon ist in verdünnter Schwefelsäure positiv gegen Wismuth. Fechner.

Eisen ist in verdünnter Säure stark positiv gegen Arsenik. Delarive.

Nickel ist in verdünnter Schwefelsäure positiv gegen Antimon und Wismuth. Delarive.

Kupfer ist in verdünnten Säuren positiv gegen Silber oder Platin; desgleichen Silber gegen Platin. Walcker.

Gold ist gegen Platin in verdünnter Schwefelsäure kaum merklich positiv. Ritchie. Es ist in verdünnter Schwefelsäure positiv, in verdünnter Salzsäure negativ. Walcker. — Es ist in einem Gemisch von 1 Th. Vitriolöl und 100 Th. Wasser erst positiv, aber nach mehreren Eintauchungen 0, dann negativ. Marianini.

Palladium gibt in reiner Salzsäure mit Platin keinen Strom, wird aber bei Zusatz von Salpetersäure positiv. Delarive.

Anthracit ist in verdünnter Schwefel- oder Salz-Säure gegen Kupfer, Silber oder Platin negativ. Becquerel.

Platin zeigt sich mit Graphit zuerst positiv, nach mehreren Eintauchungen 0, dann negativ. Der Graphit zeigt sich unverändert, aber das Platin verhält sich jetzt gegen anderes Platin negativ, verliert aber diese Eigenschaft beim Glühen oder Eintauchen in kochendes Wasser. Eben so, nur weniger auffallend, verhalten sich Silber und Gold gegen Graphit. Sind Platin, Gold oder Silber so lange mit Graphit eingetaucht, bis sie 0 Ablenkung zeigen, und verbindet man sie dann in der Säure kurze Zeit mit Zink, so werden sie wieder positiv mit Graphit. Wahrscheinlich fixirt sich an diese Metalle, wenn sie mit Graphit in Berührung sind, etwas Sauerstoff, wodurch sie negativer werden, und bei ihrer Verbindung mit Zink wird ihnen zuerst der Sauerstoff durch den Wasserstoff entzogen, worauf sich letzterer selbst an ihnen anhäuft; denn mit Zink unter verdünnter Säure in Berührung gewesenes Platin ist positiv gegen anderes. Marianini.

Platin ist mit Braunstein in verdünnter Säure schwach positiv. Delarive.

Gleich grofse Plattenpaare geben in sehr verdünnter Schwefelsäure folgende Ablenkungen der Magnetnadel:

Zink mit Blei 9,0, mit Eisen 6,3, mit Kupfer 8,0, mit Gold 6,0, mit Platin 3,3°. — *Zinn* mit Kupfer 5,0, mit Silber 4,0, mit Gold oder Platin 1,0°. — *Blei* mit Eisen 2,0, mit Kupfer 5,3, mit Silber 4,3, mit Gold 1,5, mit Platin 2,0°. — *Eisen* mit Kupfer 3,0, mit Gold oder Platin 1,0°. — *Kupfer* mit Silber 3,3, mit Gold oder Platin 0,3°. — *Silber* mit Gold oder Platin 0,3°. Das cursiv gedruckte Metall ist immer das positive. — Diese Ablenkungen entsprechen nicht der Contacttheorie. Es zeigen sich die schwächsten Ablenkungen bei den Paaren, welche Platin oder Gold enthalten; Platin leitet allerdings die El. schlechter als Silber, aber Gold besser, und doch gibt Kupfer-Silber stärkere Ablenkung als Kupfer-Gold. Marianini.

Elektrische Reihe der vollkommenen Leiter in verdünnten Säuren. Ein Körper dieser Reihe ist negativ mit allen vorher und positiv mit allen nachher genannten:

Nach H Davy: Kalium und Kalium-Amalgam, Baryum und Baryum-Amalgam, Zink-Amalgam, Zink, Ammonium-Amalgam, Kadmium, Zinn, Eisen, Wismuth, Antimon, Blei, Kupfer, Silber, Palladium, Tellur, Gold, Platin, Iridium, Rhodium. — Gewalztes Kupfer ist positiv gegen Kohlenstoff-haltendes (overpoled), dieses gegen Oxydul-haltendes (underpoled), dieses gegen Zinn-haltendes.

Nach Faraday: In einem Gemisch von 1 Maafs Vitriolöl und 1 Maafs Wasser: Zink, Kadmium, Zinn, Blei, Eisen, Nickel, Wismuth, Antimon, Kupfer, Silber.

Nach Pfaff: Zink, Kadmium, Zinn, Blei, Scheel, Eisen, Wismuth, Antimon, Kupfer, Silber, Gold, Tellur, Platin, Palladium.

Nach MARIANINI, in sehr verdünnter Schwefelsäure: Zink, Kohle gleich nach dem Löschen in Wasser (Wasserstoff-haltig), blankes Blei, Zinn, Mangan, angelaufenes Blei, Eisen, Magneteisenstein, Messing, Kupfer, sehr verrostetes Messing, Wismuth, Nickel, Kohle bald nach dem Löschen in Wasser, blankes Antimon, Zinnstein, natürl. Schwefelmolybdän, blankes Arsenik, angelaufenes Antimon, Silber, Quecksilber, angelaufenes Arsenik und arsenikalisches Silber, Rothgiltigerz, Bleiglanz, frisch bereitete Kohle, Kupfernickel, Kupferglanz, Speiskobalt, Blätter-Tellur, Kupferkies, Platin, Gold, goldhaltendes gediegenes Tellur, cubischer Schwefelkies, Graphit, Arsenikkies, Magnetkies, nicht krystallischer Schwefelkies, Braunstein, lange der Luft dargebotene Kohle.

Versuche mit concentrirter Salzsäure. Zink gibt mit Platin, so lange die chemische Wirkung stark ist, einen schwachen, und erst bei dem Nachlassen derselben einen stärkeren Strom. PFAFF.

Zinn ist mit Blei zuerst negativ, wird aber dann bleibend positiv, weil das Blei mit Chlorblei bedeckt wird. — Nickel ist positiv gegen Antimon und negativ gegen Wismuth. FARADAY.

In rauchender Salzsäure ist Wismuth und Kupfer positiv gegen Antimon; Wismuth gegen Kupfer zuerst positiv, dann negativ. FECHNER.

Platin ist gegen Gold in concentrirter Salzsäure sehr schwach positiv. WALCKER, FECHNER.

Ist Kupfer oder Silber unter concentrirter Salzsäure mittelst eines Drathes mit Anthracit verbunden, so setzt sich in längerer Zeit am Metall, welches sich positiv verhält, Halb-Chlorkupfer in Tetraedern oder Chlorsilber in durchsichtigen Oktaedern an, während sich am Anthracit Kohlen-[?] Wasserstoffgas entwickelt. BECQUEREL.

Platin ist mit Braunstein sark positiv, und es entsteht Chlor und salzsaures Manganoxydul. DELARIVE.

Elektrische Reihe in der Salzsäure nach FARADAY: Zink, Kadmium, Zinn, Blei, Eisen, Kupfer, Wismuth, Nickel, Silber, Antimon.

Versuche mit Vitriolöl. In rauchendem Vitriolöl ist Zink gegen Blei zuerst negativ, dann 0, dann positiv. — Zink gegen Zinn negativ und bleibt es bei mäfsiger Verdünnung, während in dem Gemische frisches Zink mit Zinn positiv sein würde; — Zink oder Zinn gegen Eisen positiv; — Wismuth gegen Zink, Blei oder Antimon positiv; — Wismuth gegen Zinn anfangs positiv, dann negativ. FECHNER.

Zink-Kupfer gibt in Vitriolöl einen Strom, der, gleich der am Zink auftretenden Gasentwicklung, bald aufhört. Oeffnen der Kette stellt den Strom nicht wieder her; Bewegen auf der Oberfläche des Zinks unvollständig, aber ein Tropfen Wasser auf der Zinkseite [welches das incrustirende schwefelsaure Zinkoxyd löst] erzeugt sogleich wieder Strom und Gasentwicklung. ROSENSCHÖLD.

Zink für sich in Vitriolöl bis 240° erhitzt, löst sich rasch unter Entwicklung von Wasserstoff- und schwefligsaurem Gas; mit Platin in Berührung gebracht, löst es sich 3 mal langsamer, und das sich blofs am Platin entwickelnde Gas ist fast reine schweflige Säure. ANDREWS.

Blei ist in Vitriolöl gegen Platin 8 Tage lang positiv. PFAFF.

Silber ist in Vitriolöl positiv, Gold ist negativ gegen Platin. WALCKER. — Kohle ist positiv gegen Platin, besonders stark beim Erhitzen des Vitriolöls auf 100 bis 150°, wo die Kohle von der Säure angegriffen wird. DELARIVE.

Versuche mit verdünnter Salpetersäure. Zink ist mit Kadmium stark positiv. — Eisen und Nickel sind mit Kupfer, Antimon und Wismuth bleibend positiv. FARADAY. — Ist Zink mit blankem Blei verbunden, so löst sich in einem Gemisch von 1 Th. Salpetersäure von 1,3 spec. Gewicht und 4 Th. Wasser neben dem Zink auch Blei auf, und es bildet sich, wenn sich das Zinkblech oben befindet, hieran bald ein Bleibaum. RUNGE [War die Berührung der Metalle innig?]. — Blei ist positiv

gegen Eisen und Kupfer, und wird dabei am stärksten angegriffen. DELARIVE. — Gold und Platin geben, sogleich verbunden, keinen Strom; wenn sie aber einige Zeit in der Säure verweilen und dann erst vereinigt werden, so zeigt sich das Gold positiv. BECQUEREL.

Platin ist mit Bleihyperoxyd positiv; der Strom dauert so lange, bis alles Hyperoxyd verschwunden ist. SCHÖNBEIN.

Elektrische Reihe nach DELARIVE: Zink, Zinn, Quecksilber, Blei, Eisen, Eisenoxyd, Kupfer, Silber.

Nach FARADAY (1 Maaſs concentrirte Salpetersäure auf 7 Maaſs Wasser): Zink, Kadmium, Blei, Zinn, Eisen, Nickel, Wismuth, Antimon, Kupfer, Silber.

Versuche mit concentrirter Salpetersäure. Mehrere Metalle erhalten in dieser Säure eine veränderte Natur; sie werden elektronegativer, weniger oxydirbar, verlieren ihre Neigung, Säuren und Metalloxyde zu zersetzen, ganz oder gröſstentheils; sie gehen aus ihrem gewöhnlichen *activen* Zustand in den *passiven* über, wie ihn KEIR zuerst bei dem, in salpetersaure Silberlösung oder in rauchende Salpetersäure getauchten Eisen wahrnahm, worauf die Untersuchungen von HERSCHEL, WETZLAR, FARADAY, MOUSSON, ANDREWS und vorzüglich von SCHÖNBEIN folgten. Nicht alle hier folgende Thatsachen möchten galvanischer Natur sein; doch hängen sie zu innig mit galvanischen Vorgängen zusammen, als dass sie wohl getrennt werden könnten.

Zink kann nicht bleibend passiv gemacht werden. So lange es jedoch in Salpetersäure von 1,5 spec. Gewicht mit Platin in Berührung ist, erfolgt seine Auflösung weit langsamer. ANDREWS. — Es ist in concentrirter Salpetersäure stark negativ gegen Kadmium. FARADAY.

Zinn in Gestalt von Stanniol verändert sich in Salpetersäure von 1,5 spec. Gewicht nicht, selbst bei 10 Minuten langem Kochen, während verdünntere Säure das Zinn sogleich unter heftiger Wärme- und Gas-Entbindung zu Zinnoxydhydrat zerfrisst. Taucht man Stanniol in die Säure von 1,5 spec. Gewicht und zieht es dann heraus, so fängt in einigen Secunden die Oxydation an einem Puncte an, und verbreitet sich von da schnell über alle benetzte Theile. Die Feuchtigkeit oder der Sauerstoffgehalt der Luft ist nicht die Ursache, denn die Oxydation erfolgt auch in mit Chlorcalcium getrockneter Luft, oder in Wasserstoffgas. Also oxydirt die starke Säure das Zinn nicht, wenn sie es reichlich bedeckt, wohl aber als dünne Schicht. SCHÖNBEIN. [Aber zusammengekrumpeltes Stanniol, mit sehr wenig Salpetersäure befeuchtet, wird ebenfalls nicht angegriffen].

In Salpetersäure von der Stärke, dass sie nicht das Eisen angreift, aber heftig das Zinn, bleibt letzteres, wenn es mit einem früher eingetauchten Platinstreifen unmittelbar oder mittelst des Galvanometers verbunden und dann erst eingetaucht wird, fast passiv; es geht + El. von Platin durchs Galv. zu Zinn, und es lösen sich von diesem kleine Lappen von Oxyd ab. Hierauf bleibt das Zinn passiv auch nach der Trennung vom Platin, aber die geringste Bewegung oder die Benetzung des aus der Säure ragenden Theils des Zinns mit Salpetersäure veranlasst bald die heftige Oxydation. MOUSSON.

Salpetersäure von 1,5 spec. Gewicht wirkt selbst in Wochen nicht aufs Zinn; Säure von 1,47 heftig. Hält aber ein Platingefäſs letztere Säure, und taucht man ein Zinnstück so ein, dass es schon vorher mit dem Platin in Berührung steht, so ist das Zinn passiv und bleibt es auch nach der Trennung vom Platin. ANDREWS.

Zinn gibt mit Platin in concentrirter Salpetersäure nur bei jedesmaligem Bewegen einen schnell vorübergehenden Strom. FARADAY. — Das Zinn wird durch Eintauchen in Salpetersäure in Verbindung mit Platin oder Eisen gegen alle Metalle, mit Ausnahme des Platins negativ gemacht. BUFF.

Blei ist gegen Kupfer in concentrirter Salpetersäure zuerst negativ, dann positiv. Fechner. — Es ist gegen Kupfer negativ. Delarive.

Wismuth wird in Salpetersäure von 1,5 spec. Gewicht sogleich *passiv*, so dass sich ein kleines Stück erst in mehreren Wochen völlig löst. — In Säure von 1,4 spec. Gewicht zeigt es rasche Lösung mit Aufbrausen, die aber bei der Berührung mit Platin sogleich aufhört, womit es einen eigenthümlichen Glanz annimmt. Entfernt man hierauf das Platin, so zeigt sich das Wismuth bald activ, bald passiv. In letzterem Falle überzieht es sich zuerst mit einer dunklen Haut, welche sich dann auflöst, worauf es wieder glänzend wird, und sich nur äufserst langsam löst. So oft man dieses passive Wismuth unter der Säure mit Platin berührt und wieder trennt, zeigt sich wieder die schwarze Hülle und hierauf der frühere Glanz. — Auch ohne Platin wird ein (½ Gran schweres) Stück Wismuth in Säure von 1,4 spec. Gewicht, das sich zuerst unter Aufbrausen löst, oft plötzlich passiv, besonders beim Bewegen der Flüssigkeit. Giefst man geschmolzenes Wismuth in eine Glasröhre, und feilt es in derselben nach dem Erkalten durch, so zeigt sich die Feilfläche von Anfang an passiv gegen Säure von 1,4 spec. Gew. — Auch im Kreise einer 2 paarigen Volta'schen Säule in Säure von 1,4 als + Pol tauchend, wird Wismuth passiv. Andrews.

In sehr rauchender Salpetersäure wird Wismuth für sich so passiv, wie in Säure von 1,4 spec. Gewicht mit Platin. Es entwickelt jetzt in Säure von 1,4 spec. Gewicht kein Gas, aber löst sich doch allmälig auf, und zeigt sich in derselben, mittelst des Galvanometers mit Platin verbunden, positiv. — In Säuren von 1,5 spec. Gewicht löst sich das Wismuth zwar nicht, wird aber nicht passiv; denn, hierauf in Säure von 1,4 gebracht, löst es sich so rasch, wie gewöhnliches. — Nicht blofs nach jedesmaligem Berühren mit Platin in der Säure von 1,4 erhält das Wismuth den schwärzlichen Ueberzug, worauf es wieder glänzend wird, sondern auch nach dem Bewegen der Säure oder des Wismuths mittelst eines Glasstabes. So lange der schwärzliche Ueberzug dauert, wird etwas mehr Wismuth gelöst; so lange das Wismuth mit Platin in Berührung ist, entwickelt sich an diesem Gas. [Stickoxydgas?] Schönbein.

Die Verbindung mit Platin hebt die rasche Lösung des Wismuths in Säure von 1,2 spec. Gewicht sogleich auf, aber das Wismuth löst sich noch langsam ohne Aufbrausen auf, ist schwarz und zeigt sich positiv gegen das Platin; auch nach der Trennung vom Platin zeigt es sich nur langsam löslich. Noad.

In rauchender Salpetersäure ist das Wismuth gegen Blei zuerst negativ, dann positiv, dann bleibend negativ. Fechner.

Eisen lässt sich auf folgende Weise *passiv* machen:

P 1. Man erhitzt es an der Luft bis zum Anlaufen, wodurch es sich mit einer Haut von Hammerschlag (Eisenoxyd-Oxydul) überzieht. Herschel, Schönbein. Wenn man das eine Ende des Drathes bis zum Anlaufen erhitzt, so zeigt sich auch das andere Ende, welches nicht verändert aussieht, passiv. Faraday.

P 2. Man taucht es kurze Zeit in rauchende Salpetersäure, Keir, oder in Salpetersäure von 1,5 spec. Gewicht, oder in ein Gemisch von Salpetersäure von 1,35 spec. Gewicht und Vitriolöl, Schönbein, in welchen Flüssigkeiten es von Anfang an keine Gasentwicklung zeigt.

P 3. Man taucht es in Salpetersäure von 1,399 spec. Gewicht, in welcher es sich anfangs bräunt und rothe Dämpfe entwickelt, aber bald metallglänzend wird. Bisweilen behält es hierbei eine braune Oberfläche; zieht man es aber einen Augenblick aus der Säure und lässt es mit einem Stofs wieder hineinfallen, so wird es in einer halben Secunde glänzend, passiv; noch sicherer durch Berührung mit Platin in der Säure. — Bei einer etwas schwächern Säure folgen sich convulsivische

Intermittenzen von Aufbrausen und Unthätigkeit, alle halbe Secunden oder noch schneller wechselnd, wobei sich das Aufbrausen und dann wieder die Ruhe von einem Ende des Drathes zum andern fortpflanzen. HERSCHEL.

P 4. Man taucht einen Drath in Säure von 1,35, welche heftig wirkt, zieht ihn nach 1 Secunde heraus, taucht ihn wieder ein u. s. f. Nach 4 bis 6 maligem Eintauchen und Herausnehmen ist er passiver als *P* 5. SCHÖNBEIN, BUFF. — Auch in Säure von 1,3 spec. Gewicht lässt sich Eisen durch öfteres Herausnehmen, oder auch nur durch längeres Schütteln der Flüssigkeit passiv machen. MOUSSON.

P 5. Man setzt in einem Gemisch von 1 Th. Salpetersäure von 1,399 spec. Gewicht und ½ Th. Wasser, Eisen, welches heftig einwirkt, mit Platin in Berührung, wodurch die Wirkung gehoben wird (bei schwächerer Säure wird das Eisen nicht passiv). HERSCHEL. — Ueberhaupt wirkt die Säure je nach ihrer Stärke auf zweierlei Art, heftig und langsam. Die in der schwächeren Säure eintretende heftige Wirkung lässt sich durch Platin nicht heben. BUFF. — Oder man taucht zuerst Platin in Säure von 1,35 spec. Gewicht, dann, zuvor mit dem Platin in Verbindung gesetztes Eisen, wo gar keine Auflösung eintritt. Auch wenn man am Drathende ein kleines Goldblättchen befestigt, oder auf dasselbe durch ganz kurzes Eintauchen in salzsaures Platinoxyd eine Spur Platin niederschlägt, wird es beim nachherigen Eintauchen in Säure von 1,35 spec. Gewicht passiv. Aber die Verbindung mit Platin hilft nichts bei Säure von 1,35 spec. Gewicht, die auf 75° [C.?] erhitzt ist, oder bei Gemischen von 1 Th. Säure von 1,35 spec. Gewicht und 1 bis 1000 Th. Wasser. SCHÖNBEIN. — Ist das Eisen mittelst des Galv. mit dem Platin verbunden, so geht beim Eintauchen des Metalls in die Säure anfangs reichlicher, dann sparsamer + El. vom Platin durchs Galv. zum Eisen. Erst wenn der Strom sein Minimum erreicht hat, ist das Eisen völlig passiv geworden; unterbricht man seine Verbindung mit Platin früher, so verliert das Eisen seinen passiven Zustand von selbst in der Säure, und ist nicht im Stande, anderes Eisen (nach *P* 7) passiv zu machen. BUFF. — Auch in Säure von 1,3 spec. Gewicht wird Eisen durch Platin, Gold, Graphit oder Kohle passiv. Silber wirkt schwächer. — Eine Stahlnadel löst sich zuerst in Säure von 1,3 spec. Gew., wird aber dann durch sich aus dem Stahl ausscheidenden Graphit passiv. FARADAY. — In Säure von 1,204 spec. Gew. wird ein Eisendrath durch einen herumgewickelten Platindrath nicht mehr geschützt, im Gegentheil noch schneller gelöst. Taucht man aber in diese Säure zuerst den Platindrath, dann den damit verbundenen Eisendrath, so wird er passiv und bleibt es auch nach Entfernung des Platins, doch in so schwachem Maafse, dass er einen andern Eisendrath (nach *P* 7) nicht passiv machen kann, sondern selbst activ wird. NOAD. — Lässt man die + El. einer Volta'schen Säule durch einen Eisendrath, die — El. durch einen Platindrath in Bleizuckerlösung strömen, so bedeckt sich das Eisen mit Bleihyperoxyd (welches gleich Platin wirkt), und wird dadurch sehr passiv in Salpetersäure. SCHÖNBEIN.

P 6. Man lässt die + El. einer Volta'schen Säule durch einen Eisendrath, welcher zuletzt eingetaucht wird, nachdem alle übrigen Theile der Kette in Verbindung gesetzt sind, in Salpetersäure von 1,35 spec. Gew. übergehen, während ein Platindrath die — El. hineinleitet. Wird der Eisendrath vor dem Platindrath eingetaucht, so wird das Eisen nicht passiv, sondern fährt fort sich aufzulösen. SCHÖNBEIN.

P 7. Durch Fortpflanzung: Ist das Ende eines Drathes durch Glühen in *P* 1 verwandelt, taucht man dieses zuerst in Säure von 1,35 spec. Gew., dann das noch active Ende, so wird dieses auch passiv. Eben so mit 2 Dräthen, die man aufserhalb der Säure verbindet, und von welchen man zuerst den geglühten, dann den activen eintaucht. Sind beide Dräthe durchs Galv. verbunden, so geht eine kurze Zeit + El. von *P*, durchs Galv. zum activen Drath. SCHÖNBEIN. — Auch *P* 5 ist

passiv genug, um actives Eisen passiv zu machen, Faraday; desgl. *P* 4. Buff. — Taucht man das mit Bleihyperoxyd bedeckte Ende des Eisendrathes (s. *P* 5) in Säure von 1,3 spec. Gew., dann das active, so wird dieses passiv; eben so ein anderer damit verbundener Eisendrath. Schönbein.

Taucht das geglühte Ende eines Drathes in die Schale a (*App.* 2), das ungeglühte in die Schale b, und sind a und b mit Säure von 1,3 spec. Gew. gefüllt, und durch einen kurzen damit getränkten Amianthdocht verbunden, so bleibt wegen der Verlängerung der Flüssigkeit das ungeglühte Ende activ; eben so, wenn ein Platindrath den Amianthdocht h ersetzt; besteht aber h aus Kupfer oder Messing, oder mit dem in a tauchenden Ende g aus Kupfer oder Messing, mit dem in b tauchenden i aus Platin oder Gold, oder besteht h aus einem Eisendrath, dessen in b tauchendes Ende geglüht ist, taucht man den Metallbogen g i zuerst ein, dann das geglühte Ende o und zuletzt das ungeglühte p des Eisendrathes o p, so wird das Ende p passiv. — Taucht man das geglühte und das nicht geglühte Ende des Eisendrathes o p zuerst in die Schalen a b, und bringt man dann das geglühte Ende i eines Eisendrathes in b, zuletzt das ungeglühte Ende g in a, so wird dieses passiv. Ist der Drath g h i an beiden Enden activ, und man taucht ihn nach dem Eintauchen des Drathes o p zuerst mit i in b, dann mit g in a, so wird i ebenfalls passiv, während das Ende g activ bleibt; und so lassen sich nach einander viele Eisendräthe eintauchen, und an dem in b tauchenden Ende passiv machen. Ist dagegen das in a tauchende Ende des Eisendrathes o p nicht durch Glühen, sondern durch Salpetersäure passiv gemacht, *P* 2 oder *P* 5, so werden bei der Verbindung der Schalen a b auf obige Weise mittelst eines activen Eisendrathes alle 4 Enden activ. Schönbein.

Eisen, durch Salpetersäure passiv gemacht, zeigt einen lebhafteren Glanz als zuvor. Schönbein. *P* 1 leitet einen schwachen Thermostrom vollkommen gut, durch Salpetersäure passiv gemachtes Eisen etwas weniger, aber den Strom einer galvanischen Kette gut. Faraday. [Der Hammerschlag, der *P* 1 umgibt, ist ein sehr guter Leiter; der Eisenglanz, welcher vielleicht das durch Salpetersäure passiv gemachte Eisen umhüllt, ein weniger guter (S. 273 unten)]. — Dem durch Salpetersäure passiv gemachten Eisen glaubt Noad nach seinen Versuchen die Leitungsfähigkeit, selbst für den galvanischen Strom, absprechen zu müssen.

P 3 wird nicht mehr durch Salpetersäure von 1,399 spec. Gew. angegriffen, auch nicht nach dem Waschen mit Wasser und Ammoniak, oder nach dem Aussetzen an die Luft, oder sanftem Berühren mit Glas, Gold oder Platin in oder aufserhalb der Säure; aber durch heftiges Reiben wird es wieder activ und braust auf, bis es wieder in den passiven Zustand übergeht. Auch wird es activ, wenn es unter der Säure mit Zink, Antimon, Wismuth, Blei oder Kupfer berührt wird, und das Aufbrausen pflanzt sich von der Berührungsstelle schnell über den ganzen Drath, so weit er eingetaucht ist, fort. — Ist die Mitte des Drathes *P* 3 mit Wachs umgeben, tauchen beide Enden in dieselbe Säure, und man berührt das eine mit Kupfer, so werden beide activ; ragt aber das nicht vom Kupfer berührte Ende ganz aus der Säure heraus, so wird blofs das berührte activ. Herschel.

P 3 widersteht einer ziemlich schwachen Salpetersäure; auch einer ziemlich stark erhitzten Säure von 1,399, aber nicht kochender; während *P* 1 sich auch in kochender Säure nicht löst. Herschel.

Durch Glühen passiv gemachter Drath wird durch Abschaben wieder activ. Faraday.

Durch rauchende Salpetersäure passiv gemachtes Eisen bleibt es, wenn man es auch einige Stunden oder selbst Tage der Luft darbietet. Schönbein.

Durch Salpetersäure passiv gemachtes Eisen verliert seinen passiven Zustand völlig, wenn man alle Säure abwäscht. BUFF.

Passives Eisen wird von Chlorgas, Bromdampf oder Salzsäure angegriffen, und zeigt sich jetzt activ. SCHÖNBEIN.

In Salpetersäure passiv gemachtes Eisen zeigt sich nach dem Herausnehmen und Verdunsten der anhängenden Säure wieder activ. Der noch feuchte Drath bleibt passiv in Berührung mit Glas, Holz, Papier, Platin, wird aber activ durch Berührung mit oxydirbaren Metallen, welche am Ort der Berührung einen dunklen Oxydfleck erzeugen, der sich über den ganzen Drath verbreitet. MOUSSON.

P 1 ist auch in der Wärme passiv gegen Salpetersäure von 1,35 spec. Gew.; hierauf in Wasserstoffgas erhitzt, wird es wieder activ. Eisendrath, noch glühend in Säure von 1,5 spec. Gew. getaucht, theilt ihr kein Eisen mit, auch nicht bei 5 Minuten langem Kochen. Eisen löst sich in Säure von 1,5 spec. Gewicht selbst beim Sieden [?] nicht. — *P* 2 löst sich nicht in Säure von 1,35, selbst beim Sieden [?]. Wäscht man aber *P* 2 mit Wasser, so wird es von der Säure von 1,35 spec. Gew. heftig angegriffen. Auch unter gewöhnlicher Salpetersäure Jahre lang liegend, löst sich passives Eisen nicht auf, aufser in der Nähe des Siedepunctes. In verdünnterer Salpetersäure dagegen z. B. 1 Th. Säure von 1,35 auf 10 Th. Wasser, wird alles passive Eisen activ und löst sich, und zwar *P* 1 unter Abschülfern des sich nicht lösenden Hammerschlags. Aber als + Pol der Volta'schen Säule dienend, bleibt es in der verdünntesten Salpetersäure, so wie auch in anderen Sauerstoffsäuren passiv, s. *Zersetzungen durch den el. Strom*. In einem Gemisch von 1 Th. Untersalpetersäure auf 10 Th. Wasser ist *P* 2 passiv, wird aber bei geringer Erschütterung activ. SCHÖNBEIN. — *P* 5 mit Platin, in Berührung mit Säure von 1,3 spec. Gew. erhitzt, fängt erst nahe beim Siedpunct an, sich rasch zu lösen. FARADAY.

P 1, 2, 5 oder 6 behalten ihre Passivität besser, als *P* 7, welches nicht blofs durch erhitzte oder verdünnte Säure, sondern auch auf folgende Weisen activ wird: a) Wenn man den in der Säure gewesenen Theil aufserhalb derselben stark erschüttert (Bewegen in der Säure ist ohne Wirkung). — b) Wenn man 2 solche Dräthe an der Stelle an einander reibt, wo sie den Spiegel der Säure berühren. — c) Wenn man das aus der Säure genommene Ende mit einem Metalle berührt, welches die Säure zersetzt, wie Zink, Zinn, Eisen, Kupfer. — d) Wenn man *P* 7 in der Säure mit einem solchen Metall berührt, oder 2 Enden von *P* 7 und dem andern Metall aufserhalb der Säure verbindet, während die 2 andern Enden eintauchen (Berührung von *P* 7 mit sich in der Säure oxydirendem Phosphor hebt den passiven Zustand nicht auf). SCHÖNBEIN.

Taucht man zuerst das nicht geglühte Ende eines Drathes in Säure von 1,35 spec. Gew., dann das geglühte, so wird letzteres activ. Taucht man actives und passives Eisen *P* 1 - 7 getrennt von einander in Säure von 1,35 und vereinigt sie jetzt erst, so wird das passive Eisen activ. SCHÖNBEIN.

Berührt man passives Eisen unter Salpetersäure von 1,35 mit einem oxydirbaren Metalle, wie Zink, Zinn, Blei, activem Eisen, Kupfer, Messing und selbst mit passivem Wismuth, so wird es activ; nur wenn es zugleich mit Platin in Berührung steht, wird es durch passives Wismuth nicht activ. SCHÖNBEIN. — Ist passives Eisen statt in der Säure durchs Galvanometer mit dem oxydirbaren Metalle verbunden, so geht + El. von ersterem durchs Galv. zu letzterem. MOUSSON.

Verbindet man einen gabelförmigen activen Eisendrath a b (*App.* 17) bei c mit einem geraden Drath c d, dessen Ende d geglüht ist, taucht erst dieses in Salpetersäure von 1,35 spec. Gew., dann die Enden a b, so verhalten sich auch diese passiv. Setzt man aber das Ende b mit einem activen Drath e b in Verbindung, so pflanzt sich von diesem das Aufbrausen auf das Ende b fort, dagegen auf das Ende a nicht, aufser wenn die Verbindung zwischen a b und c d aufgehoben wird. SCHÖNBEIN.

Durch Salpetersäure passiv gemachter Eisendrath mittelst des Galv. mit einem activen Eisen- oder Stahl-Drath verbunden, und in Säure von 1,3 spec. Gew. getaucht, sendet anfangs + El. durchs Galv. zum activen Drath. Hierauf wird auch der passive gelöst und der Strom hört auf. Berührt man dann den einen Drath in der Säure mit Gold, Platin oder Kohle, so werden beide Dräthe passiv. Faraday.

Verbindet man einen passiven und einen activen Drath mit dem Galvanometer, und taucht zuerst den passiven, dann den activen in Säure von 1,374, so geht zuerst viel + El. vom passiven Drath durchs Galv. zum activen; hierauf löst sich auch der passive Drath; endlich werden beide Dräthe passiv und der Strom hört auf. Sobald man dann den einen der Dräthe mit Kupfer oder activem Eisen berührt, so wird dieser wieder activ und erzeugt einen neuen Strom. Noad.

Pulsirende Wirkung. Berührt man bei 12 bis 15° einen Drath *P* 4 unter der Säure von 1,35 sp. G. kurze Zeit mit einem Kupfer- oder Messing-Drath, so wird er langsam und stofsweise activ. Eben so ein gabelförmiger Drath *P* 4, dessen 2 Enden durch Berührung des einen Endes mit Kupfer oder Messing stofsweise, in Intervallen von 1 Secunde, activ werden (d. h. Gas entwickeln), dann wieder passiv, und so vielmals nach einander, worauf sie endlich in der Regel bleibend activ werden, welcher Zustand sich von der Oberfläche der Säure bis ans untere Endo des Drathes fortpflanzt. In andern Fällen tritt nach diesen Intermittenzen ein bleibender passiver Zustand ein, der wieder durch die Berührung mit Kupfer gehoben wird, und immer durch anhaltende Berührung mit dem Kupfer in den bleibend activen Zustand übergeht. — Bringt man in dieselbe Flüssigkeit mehrere Dräthe zugleich zum Pulsiren, so sind ihre Pulsationen blofs in dem Falle gleichzeitig, wenn sie sich berühren.

Je wärmer die Säure, desto schwieriger ist das Pulsiren hervorzurufen, und bei einer gewissen höheren Temperatur bewirkt Kupfer sogleich bleibend activen Zustand. Wasser, während des Pulsirens zur Säure getröpfelt, macht dasselbe immer schneller, und noch gröfsere Verdünnung ertheilt bleibend activen Zustand. Schönbein.

Bewirkt man das Pulsiren in Säuren von 1,3 durch Berührung mit einem sehr feinen Kupferdrath, so bemerkt man, wie sich von der Berührungsstelle aus eine dunkle Oxydhülle nach allen Richtungen über den Drath verbreitet, von welcher aus sich Gas entwickelt, und hinter welcher der Drath wieder blank wird, worauf ein zweiter dunkler Ueberzug mit Gasentwicklung, dann wieder blanker Zustand ohne Gasentwicklung folgt u. s. w. Mousson.

Den hier aufgezählten Versuchen füge ich noch einige eigene bei:

Versuche mit Eisendrath und Säure von 1,5 spec. Gew. Der in der Kälte passive Drath fängt etwas unter 80° an, Gas zu entwickeln; bei 100° geht die Gasbildung ruhig und gleichförmig vor sich und die Säure sättigt sich so stark mit Eisenoxyd, dass sie syrupartig wird und beim Erkalten zu einer gelbbraunen fasrigen Masse gesteht (die, in Wasser gelöst, beim Kochen braune Flocken absetzt). — Erhitzt man die Säure mit dem Drath bis zum heftigen Kochen, so wird er bald sogleich, bald erst nach längerem Kochen pulsirend; auch kann ein Drathbündel schon beim Erhitzen der Säure im Wasserbad pulsirend werden, weil durch die Auflösung der gröfsern Drathmasse die Temperatur gesteigert wird. Der pulsirende Drath zeigt bei 100° eine stärkere Gasentwicklung als der nicht pulsirende; diese nimmt von oben nach unten (bisweilen auch umgekehrt) allmälig zu, und steigert sich plötzlich unter Bildung grofser Blasen, bis zum Heraussschleudern der Säure. Hierauf ist die Gasentwicklung wieder schwach und steigert sich nach einiger Zeit wieder bis zur Explosion u. s. f. Die Intervallen sind um so kürzer, je weniger die Säure noch mit Eisen beladen ist; bei zu sehr gesättigter Säure ist die Pulsation weniger deutlich. — Taucht man das pulsirende und das active Ende eines Eisendrathes in Säure bei 100°, so pulsirt oft

zuerst das erstere einigemal für sich, dann auch das andere und zwar gleichzeitig. — Nimmt man den Drath heraus, bevor dieses Pulsiren eintritt, so läuft das pulsirende Ende sogleich braun an, während das nicht pulsirende blank erscheint; aber nach dem Pulsiren laufen beide Enden an der Luft braun an. — Verbindet man einen pulsirenden und einen nicht pulsirenden Drath mit dem Galv., so zeigt sich ersterer bei 100° in der Säure positiv gegen letzteren. Die Ablenkung steigert sich bis zur Pulsation, mit welcher die Nadel plötzlich zurückgeht. Gm.

Versuche mit aus Eisenoxyd durch Wasserstoffgas reducirtem Eisen. Bringt man eine gröfsere Menge Eisenpulver in wenig Salpetersäure von 1,5 spec. Gew., so erfolgt heftiges Zischen und Aufbrausen, welches wegen der eingetretenen Erhitzung längere Zeit dauert, dann mit der Abkühlung allmälig nachlässt, so dass viel Eisenpulver ungelöst bleibt, welches jedoch beim Erwärmen der Säure im Wasserbade völlig verschwindet. — Das Eisenpulver in sehr kleinen Antheilen in die durch Schnee kalt gehaltene Säure geschüttet, veranlasst jedesmal Zischen und Gasentwicklung, die aber sogleich aufhört, und so lässt sich nach und nach, ohne dass bedeutende Einwirkung erfolgt, viel Pulver in die Säure tragen. Giefst man hierauf die Säure ab, und Wasser auf das Pulver, so erfolgt heftiges Aufbrausen. Befreit man dagegen das Pulver von der noch anhängenden Säure durch Auftragen desselben auf eine Gypstafel, trägt das fast trockne Pulver in kleinen Antheilen in ausgekochtes und erkaltetes Wasser, und wäscht es damit, so ertheilt das schwarze Pulver einem Gemisch aus Salzsäure und schwefelblausaurem Kali eine dunkelrothe Farbe (die durch Auflösen des metallischen Eisens allmälig verschwindet), während nicht mit Salpetersäure behandeltes reducirtes Eisen dieses Gemisch kaum merklich röthet. — Wird das durch Gyps und Wasser von der Säure befreite Pulver in einer Glasröhre durch einen, mehrere Tage anhaltenden, Strom von trocknem Wasserstoffgas zuerst bei gewöhnlicher Temperatur, dann bei gelinder Wärme getrocknet, und endlich im Gasstrom bis zum Glühen erhitzt, so setzt sich sogleich viel Wasser ab. [Das Zischen des Pulvers auch in der concentrirten Salpetersäure, der Versuch mit schwefelblausaurem Kali und der mit Wasserstoffgas sprechen für die Annahme, dass sich ein Ueberzug von Eisenoxyd bildet]. Gm.

[Die Passivität des mit Salpetersäure, salpetersaurem Silberoxyd u. s. w. behandelten Eisens möchte gemäfs der früheren Ansicht von Faraday (die er allerdings später, *Phil. Mag. J.* 10, 175, etwas modificirt hat), von einer dünnen Schicht von wasserfreiem, dem Eisenglanz analogen, Eisenoxyd abzuleiten sein. Hierfür spricht, dass sich geglühtes, also ausgemacht mit Eisenoxyd-Oxydul bedecktes, Eisen ganz ähnlich verhält, nur noch passiver, wegen gröfserer Dicke der Schicht, und dass das Eisen blofs in solchen Flüssigkeiten passiv wird, welche den Sauerstoff mit Leichtigkeit abtreten. Eine so dünne Schicht Eisenglanz kann den Glanz des Eisens nicht aufheben, nur vielleicht etwas abändern. Indem diese Hülle der auflösenden Wirkung kalter starker Salpetersäure fast ganz widersteht, hindert sie die Berührung zwischen der Säure und dem übrigen Eisen, und damit seine weitere Oxydation. Löst die erhitzte Säure von der Hülle auf, so bildet sich durch ihre Wirkung auf das blofsgelegte Eisen sogleich eine neue. In Säure von 1,5 spec. Gewicht wird das Eisen sogleich von dieser Hülle bedeckt; in Säure von 1,35 ist die Berührung mit Platin u. s. w. nöthig, welches, indem es die im Eisen frei werdende — El. an das ausgeschiedene Stickoxyd überführt, die Vereinigung des Sauerstoffs der Säure mit dem Eisen an allen Puncten begünstigt (S. 303, k). Eben so wirkt der el. Strom einer Volta'schen Säule, wenn das Eisen die + El. in die Salpetersäure überführt. Umgekehrt heben oxydirbare Metalle, wie Kupfer, den passiven Zustand des Eisens auf. Indem sie den Sauerstoff der Salpetersäure aufnehmen, führen sie die — El. dem Eisen zu, gegen welches sich das ausgeschiedene Stickoxyd hinbewegt, welches so mit der Oxydhülle in Berührung

kommt und sie durch Entziehung von Sauerstoff zerstört. — Stark passives Eisen, besonders geglühtes, also mit einer dicken Oxydschicht überzogenes, kann damit verbundenes actives Eisen passiv machen, indem es gleich dem Platin wirkt; hierbei verliert es allerdings, wie mit Kupfer, einen Theil seiner Oxydschicht; weil aber diese beträchtlicher ist, so wird das active Eisen früher passiv, ehe das passive activ geworden ist. Dagegen wird ein weniger passives Eisen mit activem ebenfalls activ; weil, ehe sich auf letzterem eine hinreichende Oxydschicht gebildet, das passive die seinige bereits verloren hat. Verdünnte Salpetersäure, Salzsäure, kurz alle Säuren, welche das Eisenoxyd leicht lösen, heben hiermit den passiven Zustand auf. Die auffallenden Erscheinungen der Pulsation sind hiernach von der sich rasch folgenden Bildung und Wiederauflösung der Eisenoxydhülle abzuleiten. Wenn hiermit auch nicht Alles erklärt ist, so ist doch zu hoffen, dass sich bei genauerer Prüfung sämmtliche Thatsachen dieser Erklärungsweise, welche auch auf die übrigen passiven Metalle ihre Anwendung findet, fügen werden. — Mousson leitet den passiven Zustand des Eisens von einer Hülle von salpetriger Säure ab; Wetzlar und Schönbein von einem besonderen elektrodynamischen Zustande, in welchen das Eisen versetzt wird].

In concentrirter Salpetersäure ist das Eisen negativ gegen Antimon, Wismuth, Kupfer und Silber; positiv gegen Gold und Platin. Fechner. — In Salpetersäure von 1,5 geht im ersten Augenblick + El. vom Platin durchs Galv. zum Eisen, doch hört der Strom bald auf. Mousson. — In [wohl nicht ganz] concentrirter Säure ist das Eisen positiv gegen Blei und wird heftig angegriffen; mit Kupfer ist es anfangs oft negativ, aber mit der plötzlich eintretenden heftigen Lösung des Eisens dreht sich der Strom um. Delarive. — Passives Eisen ist negativ gegen actives Eisen, Kupfer und selbst Silber. Buff.

Actives Eisen ist in concentrirter Salpetersäure im ersten Augenblick positiv gegen Kupfer und Silber, wird aber dann negativ und bleibt es. In Säure von 1,3 spec. Gew. ist actives Eisen gegen Silber zuerst positiv, wird in einigen Augenblicken negativ, dann wieder positiv und wechselt so 8 bis 9 mal, bis es anhaltend positiv wird. Passives Eisen ist in Säure von 1,3 sp.G gegen Silber negativ, doch immer schwächer, bis mit dem Mattwerden des Silbers der Strom aufhört. Faraday.

Passives Eisen ist in concentrirter Salpetersäure mit Platin schwach positiv. Schönbein. — Actives Eisen ist mit Platin in Säure von 1,3 spec. Gew. anfangs stark positiv; doch hört mit seinem Uebergange in den passiven Zustand die Strömung bald auf; passives Eisen gibt daher von Anfang an keinen Strom mit Platin; so oft man jedoch das Eisen bewegt, zeigt sich ein schnell vorübergehender Strom. Faraday. — Stahl zeigt sich gegen Platin in concentrirter Salpetersäure 14 Tage lang anhaltend stark positiv, ohne dabei angegriffen zu werden. Pfaff.

Ueberzieht man einen Eisendrath (im Kreise der Volta'schen Säule mittelst Bleizuckerlösung) mit Bleihyperoyxd, verbindet diese und einen activen Eisendrath mit dem Galv. und taucht sie in Salpetersäure von 1,3 spec. Gew., so geht anfangs, jedoch nur sehr kurze Zeit, + El. von dem mit Bleihyperoxyd bedeckten Drath durchs Galv. zum andern, welcher passiv wird; ein schwacher Strom in derselben Richtung dauert wahrscheinlich fort, das Hyperoxyd löst sich allmälig und mit dem Verschwinden seiner letzten Spur fängt das Eisen an gelöst zu werden. Schönbein.

Nickel ist mit Kupfer, Wismuth und Antimon in starker Salpetersäure negativ, mit Silber zuerst positiv, dann, weil es eingehüllt wird, negativ. Faraday.

Das Kupfer lässt sich auf ähnliche Weise passiv machen, wie das Wismuth, so dass es sich nur noch langsam in der Säure löst. In Säure von 1,5 spec. Gew. wird es sogleich passiv; in Säure von 1,47 spec. Gew. wird es zuerst heftig angegriffen, dann passiv; war es zuvor mit

Platin verbunden, so wird es darin sogleich passiv und bleibt glänzend, so lange die Berührung dauert. Beim Entfernen des Platins bedeckt es sich mit einer schwarzen Schicht, welche durch die Einwirkung der Säure oder durch neuen Contact mit Platin nur theilweise fortgeschafft wird. — In Säure von 1,4 spec. Gew. hemmt Berührung mit Platin die rasche Lösung des Kupfers und ertheilt ihm eine glänzende Oberfläche. Bei der Trennung vom Platin bedeckt sich das Kupfer mit schwarzem Oxyd, welches sich langsam löst, und glänzendes passives Kupfer zurücklässt. Zieht man das Kupfer aus der Säure, so lange es noch mit Oxyd bedeckt ist, so löst die noch anhängende Säure das Oxyd schnell auf, und lässt das Kupfer im activen Zustande zurück. Andrews.

Ein dünner Kupferdrath, mit Platindrath umgeben, bleibt in starker Salpetersäure blank, doch löst er sich wieder nach Entfernung des Platins. Werden Kupfer- und Platin-Drath mit dem Galvanometer verbunden und eingetaucht, so zeigen sich blofs anfangs einige Gasblasen am Kupfer mit stärkerem el. Strom, hierauf hört die schnelle Lösung auf, und es zeigt sich nur ein schwacher aber anhaltender Strom. Mousson.

Kupfer ist in starker Salpetersäure positiv gegen Wismuth und Antimon. Fechner. — Es ist positiv gegen Blei und wird äufserst heftig angegriffen, also das Umgekehrte von dem Verhalten in der verdünnten Säure. Delarive. — Es ist sehr positiv gegen Platin (die Ablenkung in Salpetersäure beträgt 90, die in Vitriolöl nur 40°). Delarive.

Gold gibt mit Platin in reiner Salpetersäure keinen Strom. Hält das Gold jedoch Kupfer, oder fügt man zur Salpetersäure einen Tropfen Salzsäure oder Kochsalzlösung, so findet am Golde chemische Wirkung statt und es wird positiv. Becquerel, Delarive. Auch in wässrigem Chlor ist Gold positiv gegen Platin. Ritchie, (*N. Ed. J. of Sc.* 2, 150). — Auch in reiner Salpetersäure ist Gold schwach positiv gegen Platin. Fechner, Marianini. (Da der Versuch von Marianini in Venedig angestellt wurde, so konnte die Seeluft eine Spur salzsaures Salz zugeführt h ben. Delarive). — Platin gibt mit Rhodium in Salpetersäure blofs bei Zusatz von Salzsäure einen Strom, wobei das Platin positiv ist. Delarive.

Platin ist mit Anthracit in Salpetersäure negativ. Becquerel.

Platin ist mit Braunstein in starker Salpetersäure sehr positiv, und es entwickelt sich Sauerstoffgas. Delarive. Noch stärker positiv ist es in mit Weingeist versetzter Salpetersäure, oder in einem Gemisch von Untersalpetersäure und gleich viel Wasser, wobei der Braunstein Sauerstoff an die Untersalpetersäure abtritt. Faraday.

Platin ist in Salpetersäure positiv mit Bleihyperoxyd, welches dabei allmälig verschwindet (auch für sich löst es sich in Salpetersäure langsam auf) und mit Mennige, Delarive, Faraday, Schönbein; gelbes Bleioxyd und Bleiweifs sind dagegen positiv gegen Platin, weil sie keinen Sauerstoff abgeben. Faraday. — Auch passives Eisen ist in concentrirter Salpetersäure stark positiv mit Bleihyperoxyd. Mit Silberhyperoxyd in concentrirter Salpetersäure ist Platin etwas positiver, als mit Bleihyperoxyd und letzteres ist positiv gegen Silberhyperoxyd, weil dieses den Sauerstoff leichter verliert. Schönbein.

Elektrische Reihe in Salpetersäure von 1,48 spec. Gew.: Kadmium, Zink, Blei, Zinn, Eisen, Wismuth, Kupfer, Antimon, Silber, Nickel. Faraday. — In Säure von 1,5 spec. Gew.: Passives Eisen, Platin, Bleihyperoxyd, Silberhyperoxyd. Schönbein. — In concentrirter Säure: Zinn, Zink, Eisen, Kupfer, Blei, Quecksilber, Silber, Eisenoxyd. Delarive.

Versuche mit wässrigem Kali oder Natron. Kalium oder Natrium ist in concentrirter Kalilauge positiv gegen Zink. H. Davy.

Amalgamirtes Zink in Kalilauge löst sich nicht und entwickelt kein Gas; so bald es mit Platin verbunden wird, entwickelt sich an diesem

Wasserstoffgas, doch langsamer, als in verdünnter Schwefelsäure, dessen Menge der des sich lösenden Zinks stöchiometrisch entspricht (auf 1 Th. entwickeltes Wasserstoffgas 32,5 Th. gelöstes Zink). FARADAY. — Befindet sich Zink 20 Stunden lang in einer Lösung von 1 Kalihydrat in 4 Wasser, so verhält sich sein Gewichtsverlust, je nachdem es für sich eingetaucht, oder mit Platin oder mit Eisen verbunden ist, = 1 : 11 : 148. Also wirkt das Eisen am stärksten, und es ist damit eine reichlichere Entwicklung von Wasserstoffgas am Eisen verknüpft. RUNGE (*Pogg.* 16, 129). — Zink gibt in Kalilösung mit Eisen einen kräftigeren Strom, als mit Kupfer, Silber oder Platin. POGGENDORFF.

Wismuth und Antimon sind in Kalilauge positiv gegen Nickel. FARADAY. — Zinn in Kalilauge oder in Kalkwasser ist positiv gegen Eisen. J. DAVY. — Blankes Blei ist in Kalilauge oder Kalkwasser gegen Eisen und Kupfer positiv, angelaufenes negativ. YORKE. — Zinn und Eisen sind in Kalilauge positiv gegen Kupfer. Eisen gibt in Kalilauge mit Platin keinen Strom und bleibt so blank, wie für sich in Kalilauge; bloſs das aus der Flüssigkeit herausragende Ende des Eisens oxydirt sich. DELARIVE. — Eisen ist in Kalilauge gegen Kupfer zuerst positiv, dann negativ; gegen Platin ist es positiv, und zwar um so stärker, je länger das Platin vor dem Eisen sich im Kali befand, um so schwächer, je länger das Eisen zuerst eingetaucht war. FECHNER. — Eisen oder Nickel geben mit Platin in concentrirter Kalilauge einen sehr schwachen, bald abnehmenden Strom, wobei das Platin negativ ist; bei verdünnter Lauge ist der Strom zwar ebenfalls sehr schwach, hält aber etwas länger an. FARADAY.

Bei Silber und Platin ist der Strom in concentrirter Lauge fast 0, in verdünnter 0. FARADAY. — Silber gibt mit Platin in alkalischen Flüssigkeiten keinen Strom. DELARIVE. — Kupfer ist mit Silber oder Platin in concentrirter Natronlauge, wenn es zuletzt eingetaucht wird, anfangs stark negativ, wird aber bald positiv. Eben so verhält sich Silber mit Platin, während es in verdünnter Lauge von Anfang an positiv ist. WALCKER. — Gold ist mit Platin in Kalilauge viele Tage anhaltend positiv. PFAFF.

Platin ist mit Braunstein in Kalilauge positiv, DELARIVE, FARADAY; noch stärker bei Zusatz von Weingeist (der auf den Braunstein desoxydirend wirkt). FARADAY.

In schmelzendem Kalihydrat ist Arsenik stark positiv gegen Eisen (in Säure umgekehrt). DELARIVE.

Elektrische Reihe in wässrigem Kali oder Natron: Alkalimetalle und ihre Amalgame, Zink, Zinn, Blei, Kupfer, Eisen, Silber, Palladium, Gold, Platin. H. DAVY. — In starker oder schwacher Kalilauge: Zink, Zinn, Kadmium, Antimon, Blei, Wismuth, Eisen, Kupfer, Nickel, Silber. FARADAY. — In Kali- oder Natron-Lauge von 1,33 spec. Gew.: Zinn, Zink, Antimon, Blei, Kupfer, Gold, Platin, Wismuth, Stahl, Silber. PFAFF.

Versuche mit Ammoniak. Stahl wird in etwas verdünntem Ammoniak passiv, doch nicht so dauerhaft, wie durch salpetersaures Silberoxyd. WETZLAR. [Diesen passiven Zustand folgert WETZLAR aus seiner Beobachtung, dass sich der aus dem Ammoniak in Kupfervitriollösung gebrachte Eisenstab erst nach 1 Minute zu verkupfern begann. Aber das noch anhängende Ammoniak umhüllt das Eisen mit gefälltem Kupferoxyd, wodurch die Wirkung aufgehalten wird].

Zink ist gegen Zinn und Kupfer positiv; Zinn und Eisen sind gegen Kupfer negativ. DELARIVE.

Zinn ist mit Kupfer im ersten Augenblick positiv, wird aber allmälig negativ (das Gegentheil gibt FECHNER an). Eben so verhält sich Eisen zu Kupfer, nur geht hier die Umkehrung schon in einigen Secunden vor sich. MARIANINI. Diese Umkehrung leitet MARIANINI davon ab, dass das Ammoniak die Oberfläche der Metalle in verschiedenem Maaſse ändert; es macht Zinn stärker negativ als Kupfer, denn wenn man 2

Zinnplatten nach einander eintaucht, so ist die zuerst eingetauchte negativer gegen die zweite, als dies bei 2 Kupferplatten der Fall ist. Taucht man ferner die Kupferplatte erst 5 Minuten nach der Zinnplatte ein, so ist das Zinn anfangs zwar noch positiv, aber schwächer, als bei gleichzeitigem Eintauchen. Waren endlich beide Metalle für sich 10 Minuten in Ammoniak eingetaucht, so zeigt sich das Kupfer beim Eintauchen in verdünnte Säure oder Salzwasser gegen das Zinn immer noch positiv.

Platin verhält sich in Ammoniak sehr positiv gegen Braunstein, und es bildet sich ein gelblicher Körper, vielleicht das Hydrat eines niedreren Manganoxyds. Delarive.

Elektrische Reihe in wässrigem Ammoniak von 0,95 spec. Gewicht: Zink, Zinn, Blei, Silber, Eisen, Kupfer. Pfaff.

Versuche mit wässrigen Lösungen der Salze der Alkalien. Zink gibt in Kochsalzlösung einen kräftigeren Strom mit Eisen, als mit Kupfer, Silber oder Platin. Poggendorff. — Zink, Zinn und Eisen schützen das Kupfer im Seewasser völlig. Van Beek.

Eisen für sich im Seewasser wird bedeutend angegriffen, je tiefer im Meere, wo der Sauerstoff der Luft weniger wirken kann, desto weniger; befestigt man an demselben hier und da Zink, so wird das Eisen völlig geschützt, und das Zink lange nicht in dem Maafse zerfressen, wie zuvor das Eisen. Auch schützt das Zink sowohl das Eisen als das Zinn des Weifsblechs im Seewasser. E. Davy. — Dagegen wird das Kupfer in lufthaltigem Seewasser durchs Zink nicht völlig geschützt. J. Davy. — Das Zink schützt allerdings im Seewasser das Eisen, welches sich mit Seepflanzen bedeckt, aber das Zink wird dabei rasch zerfressen. Grant. (*J. pr. Chem.* 7, 290). — Schützung des Gusseisens in Seewasser durch einen Anstrich von gepulvertem Zink. Mallet (*J. pr. Chem.* 22, 352).

Hält die U-Röhre (*App.* 4) eine Lösung von Kochsalz, Salpeter, Glaubersalz oder Bittersalz, und taucht in den einen Schenkel Zink, Zinn oder Blei, in den andern Kupfer oder Platin, durchs Galvanometer vereinigt, so nimmt der Strom nach einiger Zeit ab, lässt sich aber herstellen, wenn man in den letztern Schenkel, welcher Kupfer oder Platin hält, ein wenig Säure bringt, während diese, in den Zinkschenkel gebracht, nichts hilft, wiewohl sich dann am Zink lebhafte Gasentwicklung einstellt. Rosenschöld. [Der Sauerstoff des Wassers und die Säure des Salzes begeben sich ans Zink, der Wasserstoff des Wassers nebst der Basis des Salzes ans Kupfer. Die an diesem sich bildende Schicht von Basis hindert den Zutritt von weiter ausgeschiedener Basis an das Kupfer, von welchem sie die — El. aufzunehmen hat Hinzugebrachte Säure sättigt die abgeschiedene Basis, und macht das Annähern der weiter abgeschiedenen Basis ans Kupfer mittelst der Durcheinanderschiebung leichter].

Befindet sich Wasser, welches durch Vermittlung von Kohlensäure kohlensauren Kalk aufgelöst enthält, in Berührung mit Zink und Kupfer, so setzt sich aller kohlensaure Kalk an das Kupfer ab. Fliefst solches Wasser durch Bleiröhren, so setzt sich der kohlensaure Kalk ab an die Löthstellen (Zinn-Blei), an die Messinghähne und an hineingebrachtes Eisen oder Silber, und veranlasst hierdurch Verstopfung der Röhre. Um diese zu verhüten, hat man alle 20 bis 30 Fufs Seitenröhren anzubringen und mit Stöpseln von Kupfer oder Zinn, oder am besten von Gusseisen, zu versehen, von welchen man von Zeit zu Zeit den Kalkabsatz entfernen kann. Dumas (*Ann. Chim. Phys.* 33, 266).

Ein langer Kupferdrath wird in Seewasser durch einen kurzen Zinkdrath, der dabei schnell zerfressen wird, völlig geschützt. — Sind Kupfer und Zink nicht in unmittelbarer Berührung, sondern aufserhalb des Wassers durch ein höchst feines Glimmerblättchen oder 1 Schicht gewöhnliches trocknes Papier getrennt, so ist das Kupfer nicht geschützt,

wohl aber bei 1 Schicht von feinem Silberpapier. — Vertheilt man die Windungen eines langen Kupferdrathes in 8 mit Seewasser gefüllte und durch damit getränkte Thaue unter einander verbundene Gefäfse, und vereinigt ihn im ersten Gefäfs mit Zink, so wird das Kupfer in allen Gefäfsen geschützt, wenn die Taue 0,5 Zoll dick sind; aber bei 0,1 Zoll Dicke reicht der Schutz nur bis zum dritten Gefäfse. Nach längerer Zeit zeigt sich das Kupfer im ersten Gefäfse theils mit metallischem Zink, theils unten mit krystallisirtem kohlensauren Natron und kohlensaurem Kalk bedeckt, das im zweiten Gefäfse mit feinen Krystallen von kohlensaurem Kalk und wenig kohlensaurem Natron; das im dritten ist rein; das im vierten ist etwas angegriffen, aber blank; das in den folgenden zeigt sich immer stärker angegriffen und mit Grünspan bedeckt. H. Davy.

Bringt man verzinntes Eisenblech unter Seewasser, so oxydirt sich das Eisen, während sich das Zinn hält. E. Davy. — In kochendem Seewasser ändern sich Stahl und Zinn nicht, aber in kaltem, lufthaltigem rostet der Stahl (doch nicht mehr als für sich), während das damit verbundene Zinn sich nicht verändert. In ausgekochtem und erkalteten Seewasser rostet der Stahl für sich nicht bei abgehaltener Luft. Also bewirkt der Sauerstoff der absorbirten Luft dieses Rosten. J. Davy. — Eisen mit Zinn in Seewasser ist zuerst negativ, wird aber in einigen Minuten positiv. Es oxydirt sich unter Seewasser in Berührung mit Zinn schneller, als für sich, und das Zinn bleibt blank, während es für sich unter Seewasser matt wird. Van Beek. — Eine Eisenplatte, die für sich im Seewasser 181 verliert, verliert in Berührung mit Zinn genau unter denselben Umständen 333 und das Zinn blofs 5. Mulder. — Gusseisen erleidet, wenn es unter Seewasser mit Zinn verbunden ist, einen stärkern Verlust, als bei seiner Verbindung mit Kupfer. Mallet.

Blankes Blei verhält sich in Salpeterlösung positiv gegen Eisen und Kupfer, aber oberflächlich oxydirtes negativ. Yorke. — Blei ist in Salmiaklösung gegen Eisen zuerst positiv, aber der Strom dreht sich schnell um. Wetzlar. — In Salmiaklösung ist Eisen positiv gegen Zinn, und Kupfer gegen Wismuth; Blei ist mit Eisen zuerst positiv, dann negativ. — In Kochsalzlösung ist Wismuth mit Kupfer zuerst positiv, dann negativ. Fechner.

Das Zerfressen des Kupferbeschlags der Seeschiffe lässt sich dadurch vermindern, dass man ihn an mehreren Puncten mit Stücken von Gusseisen oder Schmiedeisen, den *Protectoren*, verbindet. Verliert eine Kupferplatte an einem segelnden Schiffe für sich in 12 Stunden 6,55 Gran, so verliert sie bei Protectoren von Schmiedeisen, deren Oberfläche $\frac{1}{300}$ von der des Kupfers beträgt, 5,5 und bei $\frac{1}{100}$ Oberfläche 2 Gran. Ein Theil dieses Verlustes rührt von mechanischer Abnutzung her. Schiffe mit Protectoren von Gusseisen, deren Oberfläche $\frac{1}{100}$ bis $\frac{1}{70}$ von der des Kupfers betrug, kehrten von ihrer Reise mit viel weniger angegriffenem Kupfer zurück; der Beschlag war bald ganz rein, bald mit kohlensaurem Kalk, Seekräutern, Muscheln u. s. w. bedeckt, besonders in der Nähe der Protectoren, wo sich viel Eisenoxyd abgesetzt hatte, und an den aus einer Legirung von Kupfer und Zinn, welche noch elektronegativer als Kupfer ist, bestehenden Nägeln. Dieser Absatz an dem Kupferbeschlag findet vorzüglich beim Verweilen der Schiffe im Hafen statt. Man darf daher den Protectoren nur eine so kleine Oberfläche geben, dass sie das Kupfer nicht völlig schützen. H. Davy. — In Hydrothion haltendem Seewasser dienen Protectoren von Zink. Daniell (*Ann. Chim. Phys.* 78, 339).

Verliert Gusseisen für sich unter Seewasser 1 Th., so verliert es in derselben Zeit, mit Kupfer in Berührung, 1,4 und mit einer Legirung von 1 At. Zink mit 7 At. Kupfer in Berührung 1,5 Theile. Mallet.

In wässrigem doppeltkohlensauren Kali löst sich das Kupfer auf, und das damit verbundene Eisen bleibt blank. Wetzlar.

Taucht in den einen Schenkel der Kochsalzlösung haltenden U-Röhre (*App.* 4) Silber, in den andern Platin, so entstehen in einigen Monaten

rhomboedrische Krystalle, anfangs weifs, dann violett, dann blau, sich in Wasser nicht ändernd. BECQUEREL.

Platin gibt in Kochsalzlösung mit Tellur, Palladium oder Rhodium keinen Strom, weil keine chemische Wirkung statt findet. H. DAVY.

Platin ist gegen Anthracit in schwefelsauren und salzsauren Salzen positiv. BECQUEREL.

Elektrische Reihe in Kochsalzlösung: Zink, Blei, Zinn, Eisen, Antimon, Wismuth, Kupfer, Silber, Gold, Platin. FECHNER.

Versuche mit wässrigen Lösungen schwerer Metallsalze. — Häufig fällt ein Metall das andere aus seiner Auflösung in Säure oder Alkali, indem das erstere dem letzteren den Sauerstoff entzieht, und sich als Oxyd in der Säure oder dem Alkali löst. (*Sch.* 18). Diese erste Wirkung ist eine rein chemische; sobald jedoch eine geringe Menge des zweiten Metalles auf das erste niedergeschlagen ist, tritt galvanisch chemische Wirkung ein. Das fällende und also mit gröfserer Affinität gegen den Sauerstoff begabte Metall ist das positive, das gefällte das negative. Daher erfolgt der weitere Absatz des zweiten Metalls an den zuerst gefällten Theil desselben und so entstehen krystallische Vegetationen, die *Metallbäume*, (S. 132), bei welchen zuletzt das negative Metall in grofser Entfernung vom positiven abgesetzt wird.

Taucht man in Blase, Seidenzeug oder Papier gehülltes Eisen in eine Auflösung von Kupfervitriol, so setzt sich nur wenig Kupfer innerhalb des Ueberzugs ab, das meiste, mit Metallglanz aufserhalb. MULDER (*Br. Arch.* 22, 291). Vgl. BISCHOF (*Schw.* 36, 119). — Fällt man eine Bleizuckerlösung durch eine hineingehängte Zinkstange, so zeigt sich die Flüssigkeit in der Nähe des Zinks bald frei von Blei, während die Flüssigkeit am untern Ende des entstandenen Bleibaums noch Blei gelöst enthält. ROSE, PFAFF. — Fällt vom Bleibaum ein Stück herab, so löst es sich allmälig wieder auf, und schlägt sich wieder aufs Zink nieder; die directen Versuche beweisen, dass Blei (bei Zutritt von Luft?) in gesättigter Lösung von salz-, salpeter- oder essig-saurem Zinkoxyd löslich ist, wohl unter Bildung eines basischen Salzes. FISCHER (*Pogg.* 4, 291).

Zink- und *Zinn-Salze.* — In Zinkvitriollösung gibt Zink mit Kupfer einen starken Strom, wiewohl hier die Schwefelsäure mit Zinkoxyd gesättigt ist, also keine chemische Wirkung statt haben kann. PFAFF. — Das Zink entwickelt jedoch auch für sich in Zinkvitriollösung Wasserstoffgas [weil sich ein basisches Salz bildet]. J. DAVY. — Auf das mit dem Zink im Zinkvitriol verbundene Kupfer setzt sich Zink ab. GROTTHUSS. — Zink gibt in Zinkvitriollösung mit Eisen einen viel schwächeren Strom, als mit Kupfer oder Platin. POGGENDORFF. — Stahldrath gibt in der gesättigten Lösung von Zinkvitriol oder von salzsaurem Zinnoxydul mit Silber, nicht mit Platin, einen schwachen Strom, wobei der Stahl positiv ist. J. DAVY. Da Stahl mit Platin keinen Strom erregt, so folgert J. DAVY hieraus, dass nicht die chemische Wirkung den Strom erregt. [Stahldrath gab mir mit Platin, sowohl in völlig neutralem schwefelsauren Zinkoxyd, als in völlig neutralem salzsauren Zinnoxydul ungefähr dieselbe Ablenkung, wie mit Silber].

Bleisalze. Actives Eisen fällt nicht das salpetersaure Bleioxyd und wird darin passiv. KEIR. — Aus wässrigem essigsauren Bleioxyd setzt sich das Blei auf Blei, Silber oder Gold ab, wenn diese Metalle mit Zink, Zinn oder Eisen in Berührung sind. H. ROSE u. A.

Kupfersalze. An Silber, Gold oder Platin, welches sich in Berührung mit Zink, Zinn, Blei, Eisen, oder nach GROTTHUSS, selbst mit Kupfer befindet, setzt sich unter der Kupfervitriollösung Kupfer ab.

Taucht ein amalgamirter Kupferdrath in Quecksilber, welches mit Kupfervitriollösung bedeckt ist, und taucht in letztere amalgamirtes Zink, so ist bei der Verbindung der Metalle mit dem Galv. das Zink stark und anhaltend positiv, und das Quecksilber sättigt sich mit Kupfer

GROVE. [Sauerstoff des Kupferoxyds tritt mit der Säure ans Zink, Kupfer ans Quecksilber].

In concentrirter Kupfervitriollösung sind Zinn und Eisen positiv gegen Blei; Wismuth und Kupfer sind sich fast gleich. FECHNER.

Schwefelsaures Kupferoxyd-Kali wird durch Eisen nicht reducirt, aufser wenn dieses mit Silber verbunden ist. Während verdünntes salpetersaures Kupferoxyd, in einzelnen Tropfen auf einem blanken Eisenstab verbreitet, überall verkupfernd wirkt, so überkupfern von der concentrirten Lösung blofs einzelne Tropfen sogleich das Eisen, andere erst nach einigen Minuten bis Stunden, noch andere gar nicht. Aber sowohl beim Erwärmen, als bei der Verbindung eines überkupfernden Tropfens mit einem nicht überkupfernden erfolgt der Absatz des Kupfers. WETZLAR.

Actives Eisen in Kupfervitriollösung ist positiv mit Platin und bewirkt dessen Ueberkupferung. Durch Glühen passiv gemachtes Eisen fällt den Kupfervitriol, durch Salpetersäure passiv gemachtes nicht, (auch nicht das salpetersaure Kupferoxyd, aufser bei der Berührung mit Kupfer, HERSCHEL) und gibt mit Platin, gegen welches es positiv ist, einen äufserst schwachen Strom. Dasselbe überkupfert sich sogleich, wenn es in der Kupferlösung mit Zink, Kadmium, Zinn, activem Eisen oder Kupfer berührt, und dadurch wieder activ gemacht wird, während die Berührung mit Platin, Gold und Silber nichts bewirkt. SCHÖNBEIN.

In Ammoniak oder salpetersaurem Silberoxyd passiv gemachter Stahldrath wird in Kupfervitriol bald activ und überkupfert sich in 1 Minute; letzterer bleibt in concentrirterem, etwas saurem salpetersauren Kupferoxyd 1 Tag lang blank, überkupfert sich aber sogleich bei der Berührung mit activem Eisen, so wie mit Zink, Zinn oder Blei. War das Eisen nach dem Eintauchen in die Silberlösung mit Wasser gewaschen, so überkupfert es sich viel schneller. Taucht in die saure salpetersaure Kupferlösung ein passiver und ein activer Eisendrath, die durchs Galv. verbunden sind, so erfolgt eine starke Ablenkung und Ueberkupferung des passiven Eisens. WETZLAR.

In einem Gemisch von concentrirter Kupfervitriollösung mit gleichviel rauchender Salpetersäure bleibt ein activer Eisenstab völlig blank. Ritzt man ihn jedoch unter der Flüssigkeit mit einem Feuerstein, oder berührt ihn mit einem zweiten gleichen Eisenstab, so pflanzt sich von dieser Stelle die Ueberkupferung über den zuerst eingetauchten Stab fort. Bei gröfserer Verdünnung überzieht sich der Eisenstab anfangs unter Gasentwicklung mit Kupfer, wird aber bei mehrmaligem Bewegen der Flüssigkeit wieder blank. SCHWEIGGER-SEIDEL (*Schw.* 53, 167). — Actives Eisen fällt aus einem Gemisch von wässrigem salpetersauren Kupferoxyd mit gleichviel Salpetersäure das Kupfer; ist es aber zuvor mit Platin verbunden, und wird nach diesem eingesenkt, so überkupfert es sich nicht mehr, und, nach Entfernung des Platins, erst nach langer Zeit. FARADAY.

Ist das eine Ende eines Eisendrathes (mittelst der Zersetzung von Bleizucker im Strom der Volta'schen Säule) mit Bleihyperoxyd überzogen, und taucht man dieses vor dem andern in Kupfervitriollösung, so fällen beide Enden kein Kupfer; sobald man aber das Ende mit dem Hyperoxyd herausnimmt, überkupfert sich das andere; eben so, wenn man letzteres herausnimmt. Ist ein mit Bleihyperoxyd überzogener Eisendrath und ein activer mit dem Galvanometer verbunden, und wird ersterer zuerst eingetaucht, so geht + El. von ersterem durchs Galv. zu letzterem, welcher sich erst dann überkupfert, wenn die Verbindung mit dem Hyperoxyddrath aufgehohen wird. — Halten die Schalen a, b (*App.* 2) nebst dem Heber h Kupfervitriollösung, wird das mit Hyperoxyd überzogene Ende o des Eisendrathes zuerst eingetaucht, dann das active Ende p, so verkupfert sich dieses nicht; auch nicht, wenn der Heber h durch einen Drath von Eisen, Kupfer oder Messing, aber wohl, wenn er durch einen Drath von Platin ersetzt wird. Wenn man zuerst den Drath o p eintaucht, dann den activen Eisendrath h zuerst in b,

dann in a taucht, so überkupfert sich sein Ende in b, nicht das in a; nimmt man das Hyperoxydende o aus der Flüssigkeit, so überkupfert sich auch das in a befindliche Ende des Drathes h. Bleibt o in a und man taucht noch einen zweiten Eisendrath h zuerst in a, dann in b, so überkupfert sich auch das Ende g des ersten Drathes h. SCHÖNBEIN.

[Befindet sich Bleihyperoxyd und Eisen in Kupfervitriol, so nimmt letzteres vom zunächst befindlichen Vitriol Sauerstoff und Schwefelsäure auf und löst sich; aber das ausgeschiedene Kupfer setzt sich nicht ans Eisen ab, sondern nimmt vom zunächst liegenden Atom Vitriol wieder Sauerstoff und Säure auf (*App.* 17); so pflanzt sich diese Zersetzung und Wiederzusammenzetzung der Atome des Vitriols nach der (S. 202, f) angegebenen Weise bis ans Bleihyperoxyd fort; das diesem zunächst ausgeschiedene Atom Kupfer entzieht ihm sein zweites Atom Sauerstoff, so dass Kupferoxyd und Bleioxyd entsteht. Dieser Vorgang findet statt, weil das Bleihyperoxyd den Sauerstoff loser hält, als das Kupferoxyd; und so lange noch unzersetztes Hyperoxyd vorhanden ist, kann sich auf dem Eisen kein Kupfer absetzen, ohne dass man dieses desshalb als passiv zu betrachten hätte, da es beständig Sauerstoff und Säure aufnimmt und sich löst. Bei dieser Oxydation des Eisens wird (S. 202, e) — El. aus ihm frei; indem das Bleioxyd Sauerstoff verliert, hat es — El. wieder aufzunehmen; also geht — El. vom Eisen durchs Galvanometer zum Bleihyperoxyd, oder umgekehrt + El. in umgekehrter Richtung. — Ist bei obigem Versuche die Flüssigkeit der 2 Schalen durch einen Heber verbunden, so wirkt sie als eine Flüssigkeit, und der Vorgang ist derselbe. Ist der Heber durch Platin ersetzt, so kann das Bleihyperoxyd nicht mehr mittelst der Durcheinanderschiebung den Sauerstoff ersetzen, den das Kupfer an das Eisen abtritt, denn das Platin befindet sich dazwischen, und das Kupfer setzt sich daher ans Eisen ab. Vertritt aber Eisen oder ein anderes oxydirbares Metall die Stelle des Hebers, so geht in der Schale a der eben beschriebene Process vor sich, d. h. Oxydation des Eisens ohne Ueberkupferung, und Reduction des Bleihyperoxyds. Hierbei häuft sich im Drath h — El. an, und im reducirten Bleioxyd + El. Diesem gemäfs geht die Zersetzung des Vitriols in der Schale b so vor sich, dass das Ende p den Sauerstoff und die Säure aufnimmt, und die dabei frei werdende — El. dem Bleioxyd zusendet, und dass sich am Ende i des Drathes h das Kupfer absetzt und die — El. aufnimmt, die diesem Drath von g aus zugeführt wird].

Platin ist in Kupfervitriollösung mit Bleihyperoxyd, welches allmälig verschwindet, positiv. SCHÖNBEIN. [Der el. Strom ist aus der, ihrer Natur nach noch weiter zu erforschenden, Zersetzung des Hyperoxyds abzuleiten].

Auf eine mit Graphit verbundene Silberplatte setzt sich in salpetersaurem Kupferoxyd metallisches Kupfer ab. PFAFF. [Hielt der Graphit Eisen?]

Quecksilbersalze. In salpetersaurem Quecksilberoxydul wird Eisen unwirksam, KEIR, und zwar noch passiver, als in Salpetersäure, und verhält sich jetzt gegen Kupfervitriol so passiv, wie mit Bleihyperoxyd bedecktes. SCHÖNBEIN. — In der Quecksilbersublimatlösung setzt sich an das mit Zink, Zinn, Blei, Eisen oder Kupfer verbundene Silber, Gold oder Platin Quecksilber ab.

Silbersalze. In einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd setzt sich das Silber an Silber, Gold oder Platin ab, sobald diese Metalle mit ebenfalls eintauchendem Zinn oder Kupfer verbunden werden. SINGER.

Das Eisen fällt die sehr verdünnte Lösung des salpetersauren Silberoxyds; desgl. in der Wärme die concentrirtere unter Bildung von Ocher, aber bei gewöhnlicher Temperatur wirkt das Eisen nicht auf die concentrirtere Lösung, sie sei neutral oder halte überschüssige Säure. — Löst man dagegen in Salpetersäure eine unzureichende Menge Silber, so dass die freie Salpetersäure mit salpetriger beladen bleibt, oder fügt zu

der neutralen Lösung rauchende Salpetersäure oder Vitriolöl, oder stellt eine saure Lösung einige Zeit mit Weingeist hin, so fällt aus einer solchen Flüssigkeit das Eisen anfangs Silber; aber dieses löst sich nach einiger Zeit wieder und lässt das Eisen unwirksam zurück. — Die vom Eisen abgegossene Flüssigkeit verhält sich gegen ein zweites Stück Eisen eben so. — Unwirksam gewordenes Eisen zeigt sich nach dem Abschaben der Oberfläche, auch nach dem schwächsten Reiben wieder wirksam; auch bei längerem Liegen unter Wasser (nicht unter Ammoniak) wird es wirksam. Es löst sich nicht in rauchender Salpetersäure, außer nach der Verdünnung mit Wasser. — Bringt man unwirksam gewordenes Eisen in der Flüssigkeit mit wirksamem in Berührung, so setzt sich an letzterem, dann auch an ersterem Silber ab; hierauf aber verschwindet das Silber, und beide Eisenstücke sind unwirksam. Auch Eisen, welches in rauchende Salpetersäure oder gesättigte Silberlösung getaucht war, zeigt sich gegen die obige Silberlösung, welche salpetrige Säure hält, unwirksam. Aus einer Lösung des salpetersauren Kupferoxyds fällt Eisen kein Kupfer mehr, wenn sie mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt ist, auch nicht bei Zusatz von Säure; so wie auch zuvor durch Silberlösung unwirksam gemachtes Eisen das schwefelsaure oder salpetersaure Kupferoxyd nicht mehr fällt. KEIR (*Versuche u. Beobachtungen.* Gött. 1791; Ausz. *Schw.* 53, 154).

Eisennägel, Silberstücken beigemengt, die man in überschüssiger Salpetersäure löst, bleiben selbst beim Kochen der Säure ungelöst. Bisweilen wird das Eisen hierbei anfangs abwechselnd lebhaft angegriffen, und wieder passiv. DUMAS (*Schw.* 57, 23).

Eisen fällt das schwefelsaure, nicht das salpetersaure Silberoxyd. Nur selten zeigen sich nach Wochen-langem Verweilen in einer verdünnten Silberlösung am Eisen einige glänzende Blättchen oder Dendriten von Silber, wogegen sich etwas Eisen gelöst hat. Aus einem Gemisch von 1 Th. concentrirter salpetersaurer Silberlösung mit 1 Th. Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. fällt das Eisen kein Silber; aber bei $1\frac{1}{3}$ Th. Salpetersäure überzieht sich das Eisen sogleich mit Silber, welches erst dunkel ist, dann immer weißer, dann lebhaft glänzend wird; hierauf löst sich das Silber wieder unter starker Stickoxydgasentwicklung und lässt das Eisen blank und weißer, als im gewöhnlichen Zustande, welches auch bei stärkerem Säurezusatz passiv bleibt. Berührt man dasselbe unter der Flüssigkeit kurze Zeit mit activem Eisen, so wird es wieder angegriffen und mit Silber bedeckt, dann aber unter Auflösung des gefällten Silbers [illegible] passiv. Bleibt das eingetauchte active Eisen vom passiven etwas entfernt, [illegible] vermittelt bald das sich am ersteren ausscheidende Silber die metallische Verbindung, [illegible] derselbe. — Auch in neutraler Silberlösung wird Eisen passiv, [illegible] so stark, wie in saurer. — Taucht man einen Eisenstab 10 mal in die Silberlösung und wäscht ihn jedesmal ab, so zeigt sich die Lösung frei von Eisen. — Sehr gelindes Abwischen mit Fließpapier hebt den passiven Zustand eines Eisenstabes auf, aber ein Stahldrath bleibt selbst nach starkem Abreiben mit Fließpapier, oder mit pariser Roth und Leder, selbst nach gelindem Feilen oder behutsamen Abschaben mit einem stählernen Schaber passiv, also liegt die Veränderung nicht in einem Ueberzuge. WETZLAR. — [Wenn nur einzelne mit Eisenoxyd oder Graphit bedeckte Stellen bleiben, so begünstigen diese beim Eintauchen in die saure Silberlösung die Wiederbildung der Eisenoxydhülle auf den davon entblösten Stellen].

Eisen in einer verdünnten Lösung von salpetersaurem Silberoxyd (1 Th. Salz auf 12 Th. Wasser) passiv gemacht, dann neben activem Eisen in eine concentrirte Salpeterlösung getaucht, zeigt sich stark negativ; doch wird die Ablenkung des Galvanometers bald 0, weil das Eisen wieder activ wird. Wäscht man das aus der Silberlösung genommene Eisen einmal mit Wasser ab, so ist die Ablenkung schwächer, bei zweimaligem Abwaschen noch schwächer; nach gelindem Abtrocknen

sehr schwach, bisweilen selbst umgekehrt. — Stahl behält seinen activen Zustand viel länger, selbst nach dem Trocknen 8 — 14 Tage; aber im Wasser wird es schon in ½ Minute activ. WETZLAR.

In einer Lösung von 1 Th. salpetersaurem Silberoxyd in 12 Th. Wasser ist Zink mit Zinn zuerst positiv, dann negativ, dann positiv, dann negativ (oder wenigstens schwächer positiv), dann bleibend positiv. In einer verdünnten Lösung ist Zink mit Zinn bleibend positiv. — Zinn ist mit Blei in obiger Lösung (1 : 12) zuerst positiv, nach 13 Minuten negativ, dann wieder positiv. FECHNER.

Eine stark verdünnte Silberlösung, auch wenn sie freie Säure hält, wird durch Eisen sogleich gefällt. In der Lösung (1 : 12) ist Eisen mit Kupfer negativ, doch steigend und fallend; das sich am Kupfer absetzende Silber nähert sich allmälig dem blank erscheinenden Eisen; so wie es dasselbe berührt, nimmt der Strom durchs Galv. ab, weil er jetzt zum Theil durchs Silber geht; ist in der Flüssigkeit das meiste Silbersalz zerstört und dafür Kupfersalz entstanden, so überkupfert sich das Eisen, und wird jetzt stärker (jedoch mit der stärkeren Ueberkupferung immer mehr abnehmend) positiv, als es vorher negativ war. — In verdünnterer Silberlösung ist das Eisen gegen Kupfer bleibend positiv und bedeckt sich mit Silber, auch wenn man nachher so viel concentrirte Lösung zufügt, dass wieder das obige Verhältniss von 1 : 12 entsteht. Umgekehrt bleibt Eisen mit Kupfer in der Lösung von 1 : 12 längere Zeit negativ, wenn man sie auch hinreichend mit Wasser verdünnt, wird jedoch allmälig positiv. Bei mittlerer Verdünnung ist Eisen mit Kupfer erst negativ, dann, unter Schwärzung durch Fällung von Silber, positiv. — Eisen ist in der Lösung (1 : 12) mit Platin positiv, doch ohne Silber zu fällen, und der Strom nimmt schnell ab, weil das Platin in der Lösung immer weniger negativ wird. Steht daher das Platin längere Zeit in der Lösung, bevor es mit dem Eisen verbunden wird, dieses habe sich eben so lange in der Lösung befunden, oder werde erst jetzt eingetaucht, so ist der Strom gleich anfangs viel schwächer; Herausnehmen und Putzen des Eisens verstärkt nicht den Strom, dagegen das des Platins.

In der Lösung (1 : 12) und in concentrirterer ist Eisen mit Silber anfangs positiv, aber bald 0. Hält die Lösung etwas freie Salpetersäure, so ist das Eisen erst positiv, dann bleibend negativ, bei weiterem sehr starken Säurezusatz bleibt es noch einige Zeit blank und negativ, fällt dann plötzlich Silber und wird positiv; hierauf wird es wieder blank unter Verschwinden des Silbers und negativ, und [illegible] bis sechs-maliger schneller Wechsung; [illegible] Während es negativ und blank [illegible] so läuft es auf einmal schwarz an. FECHNER.

Platin ist gegen Gold oder Silber in der neutralen Lösung (1 : 12) und gegen Gold auch in saurer Lösung positiv; in verdünnter dreht sich der Strom um. FECHNER.

Aus einer schwach angesäuerten verdünnten Lösung von salpetersaurem Silberoxyd fällt actives Eisen für sich das Silber langsam in festen Dendriten; dagegen in Berührung mit passivem Eisen rasch, anfangs als schwarzen lockeren Ueberzug, dann in silberglänzenden feinen Krystallen. Dasselbe erfolgt an *einem* passiven Eisenstab, an welchem man durch Abreiben einzelne Stellen activ gemacht hat. SCHWEIGGER-SEIDEL (*Schw.* 53, 167).

Eisen fällt aus neutraler oder schwach gesäuerter salpetersaurer Silberlösung erst in *einigen* Tagen ein wenig Silber. Es gibt in der neutralen Lösung *mit* Platin keinen el. Strom; in der schwach gesäuerten zeigt sich nur im Anfang das Eisen schwach positiv; in einer so stark gesäuerten, dass sich Silber ans Eisen absetzt (welches sich später wieder löst, ist das Eisen stark positiv, so lange sich noch Silber absetzt; mit dem Aufhören der Fällung und dem Wiederauflösen

des Silbers hört der Strom auf. — Ist das Eisen mittelst des Galv. mit Zink, Zinn, Blei, Kupfer oder Quecksilber verbunden, so zeigt es sich in der Silberlösung immer negativ, und bedeckt sich mit Krystallen von Silber. Allerdings sollte hierbei die Eisenoxydhülle reducirt werden, allein, sobald Silber darauf gefällt ist, wirkt dieses, und nicht mehr das passive Eisen als das negative Metall. FARADAY.

Essigsaures Silberoxyd wird sowohl im neutralen als gesäuerten Zustande in der Wärme durch Eisen völlig gefällt; desgl. das mit viel Essigsäure versetzte Salz in der Kälte. Aber die neutrale und die schwach gesäuerte Lösung setzt nur an einigen Stellen des Eisens ein wenig Silber in schwarzen Flocken ab, während andere Stellen mit Gasbläschen bedeckt werden, und das meiste Silber bleibt gelöst (manche Eisenstäbe bleiben fast ganz blank). Ueberfeilt man den Stab, der kein Silber mehr fällt, so wirkt er wieder für einige Zeit. WETZLAR.

Kupfer, es sei gewöhnliches, oder zuvor in Kali getauchtes, dann mit Wasser abgespültes, fällt salpetersaures Silberoxyd sogleich; und ersteres auch essigsaures Silberoxyd sogleich; aber das in Kali gewesene Kupfer zeigt in essigsaurem Silber erst nach $\frac{1}{4}$ Stunde einige dunkle Stellen von reducirtem Silber. WETZLAR.

Versuche mit Schwefelkalium-Lösungen. — FARADAY stellte seine Versuche mit folgenden Flüssigkeiten an: 1) *Gelbe Lösung.* Kalihydrat mit gleich viel Schwefel zusammengeschmolzen, dann in Wasser gelöst (hält neben Fünffach-Schwefelkalium (oder hydrothionigem Kali) unterschwefligsaures Kali). — 2) *Farblose Lösung.* Wässriges Kali, durch Hydrothiongas gesättigt (als Verbindung von Hydrothion mit Einfach-Schwefelkalium oder als Zweifach-Hydrothion-Kali zu betrachten).

Dasjenige Metall, welches der gelben Lösung Schwefel entzieht, ist positiv gegen das andere; bedeckt sich ersteres dabei mit einer für die Flüssigkeit undurchdringlichen Hülle von Schwefelmetall, und vermag diese die El. zu leiten, so kehrt sich der Strom um, wenn das andere Metall Schwefel aufzunehmen vermag; ist dieses aber nicht der Fall, oder ist das Schwefelmetall ein Nichtleiter, so hört der Strom auf. FARADAY.

Zink ist in der gelben Lösung stark und anhaltend positiv gegen Eisen, Nickel, Gold oder Platin, weil sich das Schwefelzink löst.

Kadmium ist stark positiv gegen Eisen, Gold oder Platin, und zwar, wenn sich das Schwefelkadmium lose ansetzt, anhaltend; war aber das Kadmium mit einem Glasstab polirt, so bildet sich ein undurchdringlicher nicht leitender Ueberzug von Schwefelkadmium und der Strom hört auf.

Zinn ist nur 10 Minuten positiv gegen Eisen, Gold oder Platin, dann hört der Strom auf, weil es sich mit undurchdringlichem, nicht leitendem Schwefelzinn bedeckt (die Kette leitet keinen Thermo-Strom mehr).

Blei ist nur 2 Minuten lang positiv gegen Nickel, Eisen, Gold, Palladium oder Platin; dann hört der Strom auf wegen des Ueberzugs mit Schwefelblei, welcher zwar leitet (die Kette leitet einen Thermostrom), aber die Flüssigkeit nicht durchlässt. Der Strom kehrt sich nicht um, weil Nickel u. s. w. keinen Schwefel aufnehmen.

Wismuth verhält sich gegen die genannten Metalle ganz wie Blei, nur dass der Strom erst nach einer halben Stunde aufhört. Auch gegen Blei ist es anfangs positiv, aber nach 2 Minuten 0.

Antimon ist gegen Platin anhaltend positiv, weil das Schwefelantimon, welches ein Nichtleiter ist, sich nur locker absetzt.

Kupfer ist positiv gegen Nickel, Eisen, Gold oder Platin. Der Strom nimmt ab, ohne völlig aufzuhören, weil das gut leitende Schwefelkupfer nicht fest haftet und in Schuppen abfällt.

Künstliches und natürliches Halb-Schwefelkupfer leitet gut und verhält sich positiv gegen Platin, bis es durch den aufgenommenen Schwefel in Einfach-Schwefelkupfer verwandelt und dadurch unthätig geworden ist.

Silber ist anhaltend positiv gegen Eisen, Nickel, Gold, Palladium oder Platin, weil sich das nicht leitende Schwefelsilber von selbst ablöst.

Kupfer ist anfangs positiv gegen Silber, welches blank bleibt. Dann hört der Strom auf; dann wird das Silber positiv und läuft an; dann wieder das Kupfer, und so hin und her, je nachdem das sich bildende Schwefelmetall bald mehr das Kupfer, bald mehr das Silber an der Aufnahme von Schwefel hindert.

Da Eisen, Nickel, Gold, Palladium und Platin nicht fähig sind, Schwefel aus der gelben Lösung aufzunehmen, so erregen 2 solche Metalle mit einander keinen Strom. Aus demselben Grunde geben auch keinen Strom: Schwefelwismuth, Bleiglanz, Schwefelkies, Kupferkies oder Hammerschlag mit den eben genannten Metallen oder unter einander, wiewohl die Kette einen Thermostrom vortrefflich leitet.

Nur bei sehr grofser Verdünnung der gelben Lösung ist das Eisen, weil es sehr wenig Schwefeleisen erzeugt, positiv gegen Platin.

Eisen, Platin u. s. w. sind gegen Eisenoxydul (Hydrat?), Braunstein, Mennige Bleiweifs, gelbes Bleioxyd und besonders gegen Bleihyperoxyd stark positiv; denn diese Oxyde treten Sauerstoff an die Lösung ab [das mehr oder weniger reducirte Metall nimmt — El. auf und sendet + El. durchs Galv. zum Platin u. s. w.]. Daher ist auch an feuchter Luft rostig gewordenes Eisen, oder durch Salpetersäure oxydirtes, dann mit Wasser, Kali und Wasser gewaschen, und selbst jedes scheinbar blanke Eisen, weil es sich schon beim Trocknen mit einer Oxydschicht bedeckt, anfangs in der gelben Lösung gegen Platin negativ. Aber an der Luft bis zum Anlaufen erhitztes Eisen erregt mit Platin keinen Strom.

Die farblose Lösung von Doppelt-Hydrothion-Kali gibt entsprechende Resultate: Blei, Wismuth, Kupfer, Silber und Halb-Schwefelkupfer sind positiv gegen Eisen, Nickel, Gold oder Platin. Silber ist positiv gegen Blei. Der Strom zwischen Blei und Platin nimmt bald ab, ohne aufzuhören; der zwischen Wismuth und Platin hört fast ganz auf. — Nickel ist mit Platin schwach aber anhaltend positiv; Eisen zuerst negativ, dann 0, dann positiv, weil der Eisenrost zuerst Schwefeleisen bildet, welches sich dann löst. — So weit Faraday.

Kupfer ist in Hydrothion-Kali positiv gegen Eisen.. H. Davy. — Es ist in Schwefelleberlösung positiv gegen Zinn, Blei und selbst gegen Zink. Marianini.

Kupfer ist in concentrirter Schwefelleberlösung gegen Eisen positiv und schwärzt sich sogleich, das Eisen wenig. In sehr verdünnter ist das Kupfer negativ. Bei mittlerer Verdünnung ist das Kupfer erst negativ, dann positiv; verbindet man die 2 Platten, nachdem sie einige Zeit eingetaucht waren, so ist das Kupfer sogleich positiv; es bleibt positiv, wenn man die Eisenplatte einige Zeit der Luft aussetzt und dann wieder eintaucht oder wenn man sie durch eine frische ersetzt; aber wenn man die Kupferplatte der Luft darbietet [hier kann sich Schwefelkupfer in schwefelsaures Kupferoxyd verwandeln], oder kurze Zeit in Wasser taucht, welches eine Säure oder Kochsalz enthält, so zeigt sie sich beim Wiedereintauchen in die Schwefelleberlösung anfangs wieder negativ, so wie auch eine frische Kupferplatte mit der alten Eisenplatte anfangs negativ ist. Fügt man zu einer concentrirteren Lösung, in welcher das Kupfer gegen Eisen positiv ist, so viel Wasser, dass in diesem Gemisch frisches Kupfer negativ werden würde, so dreht sich der Strom nicht um. Fechner.

In der concentrirten Schwefelleberlösung ist Antimon und Wismuth schwach positiv gegen Eisen, und Zinn gegen Blei. Silber und Kupfer sind stark positiv gegen Antimon, Wismuth, Zinn, Blei oder Eisen; Kupfer ist positiv gegen Silber. Fechner.

Elektrische Reihe in Hydrothion-Kali: Zink, Zinn, Kupfer, Eisen, Wismuth, Silber, Platin, Palladium, Gold, Kohle. H. Davy.

In der gelben Lösung (1 Maafs conc. Lösung auf 7 Maafs Wasser): Zink, Kupfer, Kadmium, Zinn, Silber, Blei, Antimon, Wismuth, Nickel, Eisen. — In der farblosen Lösung (Zweifach-Hydrothion-Kali): Kadmium, Zink, Kupfer, Zinn, Antimon, Silber, Blei, Wismuth, Nickel, Eisen. FARADAY.

Versuche mit einigen geschmolzenen Stoffen: Zink gibt mit Platin einen starken Strom in geschmolzenem Bleioxyd oder in geschmolzenem chlorsauren Kali; also ist Wasser nicht wesentlich nöthig. H. DAVY. Zink-Platin liefert kräftige Ketten in geschmolzenem kohlen-, chlor- oder salpeter-saurem Kali, und noch kräftigere Eisen-Platin in diesen Salzen oder in phosphorsaurem Natron. FARADAY.

In schmelzendem salpetersauren Silberoxyd oxydirt sich das Eisen eben so langsam und mit denselben Farben, wie beim Erhitzen in der Luft, ohne Fällung von Silber. Befinden sich Eisen und Platin in dem geschmolzenen Silbersalz, so erfolgt entweder kein Strom, oder der umgekehrte von dem, der zu erwarten wäre, nämlich + El. geht vom Eisen durchs Galvanometer zum Platin. Dieser Strom ist ein thermoelektrischer. FARADAY.

2 Metalle mit 1 Flüssigkeit, die ungleich erhitzt ist.

Befindet sich die Flüssigkeit in der gebogenen Röhre (*App.* 5), in deren 2 Schenkel die 2 Metalldräthe tauchen, und erhitzt man blofs die Flüssigkeit des einen Schenkels bis zum Kochen, so zeigt sich nach FARADAY Folgendes:

In verdünnter Schwefelsäure: Heifses Eisen ist stark positiv gegen kaltes Zinn; heifses Zinn ist noch positiver gegen kaltes Eisen. — Heifses Eisen ist schwach positiv gegen kaltes Blei; heifses Blei ist stark positiv gegen kaltes Eisen.

In verdünnter Salpetersäure: Heifses Zinn oder Blei ist positiv gegen kaltes Eisen; heifses Eisen ist positiv gegen kaltes Zinn oder Blei. — Blei ist immer positiv gegen Zinn, doch heifses Blei stärker, als kaltes.

In wässrigem Kali: Kaltes Zinn oder Kadmium ist schwach positiv gegen heifses Blei; heifses Zinn oder Kadmium stark positiv gegen kaltes Blei.

In gelber Schwefelkalium-Lösung: Kaltes Zink ist positiv gegen heifses Kadmium oder Zinn; kaltes Kadmium oder Zinn ist positiv gegen heifses Zink. — Kaltes Zink, Zinn oder Silber ist stark positiv gegen heifses Blei, heifses ist schwach positiv gegen kaltes Blei. — Kaltes Zinn ist schwach positiv gegen heifses Silber (welches dabei anläuft), heifses Zinn ist stark positiv gegen kaltes Silber.

Von einer andern Art sind folgende Fälle: Verdünnte Schwefelsäure mit Kupfer und Silber: Sind beide Schenkel kalt, oder ist der Silberschenkel kalt und der Kupferschenkel heifs, so beträgt die Ablenkung nur 1°; aber beim Erwärmen des Silberschenkels steigt sie auf 20°, was beim Erkalten wieder abnimmt; hierbei ist das Kupfer immer positiv. — Silber ist gegen Platin in verdünnter Schwefelsäure immer positiv, doch beträgt die Ablenkung, wenn beide Schenkel kalt sind, 4°, wenn der Silberschenkel heifs ist 16° und wenn dieser kalt, aber der Platinschenkel heifs ist, 30°. — Diese Vermehrung des Stroms durch Erhitzung der das negative Metall berührenden Flüssigkeit ist aus dem erleichterten Uebergang des Stroms aus diesem Metall in die Flüssigkeit abzuleiten. FARADAY.

So fand auch MARIANINI, dass der el. Strom zunimmt, sowohl wenn man die Zinkplatte vor dem Eintauchen in verdünnte Säure erhitzt, als auch, wenn man diese kalt lässt und die Kupferplatte erhitzt.

Quantität des durch 2 Metalle und 1 Flüssigkeit erzeugten elektrischen Stromes.

[Je mehr Atome des elektronegativen Bestandtheils der Flüssigkeit das eine Metall in einer gewissen Zeit aufnimmt, je weniger rein che-

mische und je mehr galvanisch chemische Wirkung hierbei statt findet (S. 303, g), desto mehr El. geht von einem Metall zum andern. Daher wird die Quantität des Stroms durch alle Umstände vermehrt, welche 1) die Zersetzung der Flüssigkeit durch das Metall beschleunigen und welche 2) den Uebergang der El. von einem Metall zum andern und den Uebertritt der — El. aus dem unthätigen Metall in die Flüssigkeit erleichtern, während entgegengesetzte Umstände den umgekehrten Erfolg herbeiführen].

Ein Zinkdrath und ein Platindrath, jeder $\frac{1}{18}$ Zoll dick, $\frac{5}{8}$ Zoll tief in ein Gemisch von 1 Tropfen Vitriolöl und 4 Unzen Wasser tauchend, bewirken in 3,2 Secunden eine eben so starke Ablenkung der Magnetnadel, wie 30 Umdrehungen einer starken Elektrisirmaschine. FARADAY.

Aequivalente Mengen von Metallen, die sich in der Flüssigkeit lösen, erzeugen Ströme von gleicher Quantität, aber von verschiedener Spannung, z. B. Zink einen intenseren Strom, als Kupfer. DELARIVE.

Natur der Flüssigkeit. Da je nach der Natur der Flüssigkeit der chemische Process verschieden rasch erfolgt, so hat der Strom, den dasselbe Metallpaar in verschiedenen Flüssigkeiten erregt, eine verschiedene Quantität.

Zink-Kupfer gibt einen reichlicheren Strom mit verdünnter Schwefelsäure als mit Wasser oder Vitriolöl. FECHNER [weil sich das Zink in der verdünnten Säure am schnellsten oxydirt].

Löst ein Gemisch von 100 Maafs Wasser mit 1 Maafs Vitriolöl von einer, mit einer Kupferplatte verbundenen, amalgamirten Zinkplatte 1 Th. auf, so lösen sich bei 3 Vitriolöl auf 100 Maafs Wasser in derselben Zeit 1,6, bei 6 Maafs Vitriolöl 1,9, bei 9 Maafs 2,4, bei 12 Maafs 4,0 bei 15 Maafs 4,4, bei 18 Maafs 2,9, bei 21 Maafs 2,8 und bei 24 Maafs 2,4 Th. Zink. Also wirkt ein Gemisch von 100 Maafs Wasser und 15 Maafs Vitriolöl, dessen spec. Gew. 1,14 beträgt, am stärksten. Dieses ist sowohl der Fall, wenn die Platten $\frac{1}{2}$ Zoll von einander entfernt sind, als auch bei gröfserer Entfernung. BINKS.

Ein Zink-Kupfer-Paar gibt in einem Gemisch von 1 Maafs Vitriolöl mit 80 Maafs Wasser eine Ablenkung von 106°, von 1 Maafs Salzsäure mit 40 Maafs Wasser 58°, von 1 Maafs Salpetersäure mit 40 Maafs Wasser 106°, von 1 Maafs Salpetersäure und 1 Maafs Salzsäure mit 80 Maafs Wasser 59° und von 1 Maafs Vitriolöl und 2 Maafs Salpetersäure mit 160 Maafs Wasser 120°. Letzteres Gemisch entwickelt fast kein Wasserstoffgas und löst in derselben Zeit nicht halb so viel Zink, als das erste. BIGEON (*Ann. Chim. Phys.* 46, 80).

Beträgt die Ablenkung, welche ein Zink-Kupfer-Paar in destillirtem Wasser erregt, 1°, so beträgt sie in Seewasser 100° und in folgenden Lösungen, welche immer 1 Th. Stoff auf 100 Th. Wasser halten, folgende Zahlen von Graden: Blausaures Natron 10,9, Blausäure 18, Ammoniak 16,4, Natron 32,6, phosphorsaures Kali 44,7, Borax 45,3, phosphorsaures Natron 46, Brechweinstein 50,7, Zinkvitriol 51,6, chlorsaurer Baryt 63,2, Kali 55,7, Einfach-Chloreisen 56,5, salpetersaurer Kalk 57, essigsaures Kali 59, salpetersaurer Baryt 60, Eisenvitriol 62,3, Weinstein 62,4, Bittersalz 62,6, essigsaures Natron 64,9, zweifach kohlensaures Kali 66,7, chlorsaures Kali 68,9, kohlensaures Natron 69,2, Benzoesäure 70,7, melansaures Ammoniak 71,1, schwefelsaures Natron 74,2, benzoesaures Kali 76,6, Salpeter 78, schwefelsaures Kali 80, Kochsalz 84,8, Alaun 85, Citronsäure 85,7, Essigsäure 87, einfach weinsaures Kali 92, Weinsäure 98,7, salzsaurer Kalk 110, Phosphorsäure 127, eisenhaltige Salmiakblumen 136, kleesaures Kali 149, Salmiak 150, essigsaures Kupferoxyd 154, Salzsäure 164, Kleesäure 179, Schwefelsäure 239, Kupfervitriol 258, salpetersaures Quecksilberoxydul 278, salpetersaures Silberoxyd 298, Chlorgold 307, Salpetersäure 358, Chlorplatin 418. — Je nachdem 1 Th. der folgenden Stoffe in 100 oder 1000 Th. Wasser gelöst ist, verhält sich beim Ein-

tauchen eines Zink-Kupfer-Paares die Ablenkung bei Bittersalz = 24 : 13, bei Kochsalz = 5 : 3, bei Sauerkleesalz = 27 : 11 und bei Schwefelsäure = 9 : 4. — Setzt man die Ablenkung in reinem Wasser = 1, so ist sie in Weingeist 0,323 und dieselbe nimmt beim Zufügen von Salzen zum Weingeist in geringerem Verhältnisse zu, als zum Wasser. MARIANINI.

Temperatur der Flüssigkeit. Ein Zink-Kupfer-Paar gibt in Salzwasser bei 17° C. eine Ablenkung von 0,2°, bei 35° von 1,3, bei 48° von 2,0 und bei 75° von 4,0°; beim Abkühlen nimmt die Ablenkung allmälig wieder ab, doch weniger rasch. Bei Flüssigkeiten, welche schon in der Kälte einen reichlichen Strom erregen, ist sein Zunehmen in der Wärme nicht so bedeutend [weil hier die chemische Wirkung schon in der Kälte bedeutend ist, und durch Erwärmen nicht so sehr gesteigert wird]. MARIANINI.

An einer Kupferplatte, welche mit einer amalgamirten Zinkplatte verbunden ist, entwickelt sich in verdünnter Schwefelsäure bei 15,5° $1\frac{1}{4}$ mal mehr Wasserstoffgas als bei 11,7°. BINKS.

Allmälige Veränderung der Flüssigkeit. Die chemische Wirkung lässt in dem Verhältnisse nach, als die das positive Metall berührende Flüssigkeit durch Sättigung in ihrer Wirksamkeit geschwächt wird. Umstände, welche dieselbe erneuern, vermehren den Strom.

Befinden sich 2 Metalle in den 2 Schenkeln der U-Röhre (*App.* 5), und man bewegt den einen, so wird dieses vorzugsweise positiv. So ist Kadmium mit Zinn in verdünnter Schwefelsäure positiv; wartet man bis die Ablenkung abgenommen hat, und bewegt jetzt das Zinn, so wird dieses positiv. FARADAY.

Der el. Strom eines Zink-Kupfer-Paares nimmt in Wasser und Lösungen von Salmiak, Kochsalz, Salpeter oder Zinkvitriol gleich vom Anfang an schnell und regelmäfsig ab; in verdünnten Säuren langsam, oft erst, wenn die Säure fast gesättigt ist, und auch in Kali langsam. Der in einer Salzlösung erlangsamte Strom wird wieder särker beim Abwischen der Kupferfläche mit einer Feder [wodurch das dort angehäufte Alkali u. s. w. entfernt wird], wenig hilft Abwischen der Zinkfläche, nichts hilft Bewegen der Flüssigkeit in der Mitte. Ist dagegen der Strom eines Zink-Kupfer-Paares in Vitriolöl oder einer Auflösung von kohlensaurem Kali oder Schwefelleber erlangsamt, so nimmt er wieder bedeutend zu durch Abwischen der Zinkfläche [bei Vitriolöl wird hierdurch festes schwefelsaures Zinkoxyd entfernt], wenig durch das der Kupferfläche. ROSENSCHÖLD.

Dicke der Flüssigkeitsschicht. [Je näher sich die 2 Metalle in der Flüssigkeit stehen, durch eine je kürzere Reihe von Atomen also die Durcheinanderschiebung statt haben muss, desto geringer ist die rein chemische, desto gröfser die galvanisch chemische Wirkung und also der Strom].

Setzt man die Ablenkung, welche ein in verdünnte Schwefelsäure getauchtes Zink-Kupfer-Paar bewirkt, wenn die Platten 21 Linien entfernt sind = 1, so beträgt sie bei 12 Linien Entfernung 1,3, bei 6 Lin. 1,7, bei 3 Lin. 2,1, und bei $\frac{1}{2}$ Lin. 2,6. — Die Ablenkung ist gröfser, wenn beide Platten parallel stehn, als wenn sie unter einem Winkel von 45° gegen einander geneigt sind; und sie ist am schwächsten, wenn sie senkrecht gegen einander stehen. BIGEON.

Je nach der Entfernung der amalgamirten Zinkplatte von der Kupferplatte, und je nachdem 100 Maafs Wasser mit 1, 3, 6, 9 oder 12 Maafs Vitriolöl gemischt sind, ist zur Entwicklung einer gleichen Menge Wasserstoffgas am Kupfer folgende Zahl von Secunden erforderlich.

Entfern. Zoll	Maafse Vitriolöl 1	3	9	12
½	180	85	60	45
1	245	135	110	95
2	370	170	120	120
4	375	155*	125	125
6	345*	170	120*	125
8	400	170	130	125
10	460	170	130	140
12	485	185	130	145
14	515	200	145	145
16	530	205	145	145
18	545	215	165	130*
20	590	220	165	145
22	640	230	165	145
24	655	235	161	145
26	660	265	190	145
28	680	295	190	145
30	690	290	190	170
32	790	300	190	200
34	805	310	220	210
36	825	360	220	170
38	885	365	200*	170
40	900	370	230	170
42	910	370	240	170
44	920	370	240	170

Hiernach bestätigt sich nicht das Gesetz von CUMMING und RITCHIE, dass der Strom in umgekehrtem Verhältnisse steht zu der Quadratwurzel der Entfernung der Platten. Bei der verdünntesten Säure (1 Maafs Vitriolöl auf 100 Maafs Wasser) verhält sich der el. Strom bei 44 und bei ½ Zoll Entfernung = 1 : 5, bei der stärksten (12 Maafs Vitriolöl auf 100 Wasser) = 1 : 3¾. Die stärkste Abnahme zeigt sich immer bei der Vermehrung der Entfernung von ½ Zoll auf 1 Zoll. Die in der Tabelle vorkommenden Anomalien sind mit einem Stern bezeichnet. BINKS.

Oberfläche des positiven Metalls. Eine mäfsig rauhe amalgamirte Zinkplatte gibt die stärkste Wirkung; eine ganz glatte, so wie eine sehr unebene, schwächere; bei letzterer bleibt in den Höhlungen zu viel Quecksilber, welches die Einwirkung der Säure hemmt. — Bei fortgesetztem Gebrauch des amalgamirten Zinks häufen sich seine Unreinigkeiten auf der Oberfläche an, und schwächen die Wirkung der Säure; daher mufs es bisweilen geputzt werden. BINKS. — Hat sich mit Kupfer verbundenes amalgamirtes Zink unter verdünnter Schwefelsäure mit Wasserstoffgasblasen bedeckt, so nimmt der Strom im Verhältniss von 2 : 3 zu, wenn man die Blasen durch Bewegen entfernt, und dadurch die thätige Oberfläche des Zinks vermehrt; daher wird der Strom vorzüglich geschwächt bei horizontaler Lage der Zinkplatte, wo sich mehr Gas anhäufen kann. BINKS.

Leitungsvermögen des Schlussleiters. [Je mehr der Uebergang der — El. aus dem positiven Metall ins negative durch unvollkommene Leitung erschwert wird, desto mehr nimmt die galvanisch chemische Wirkung ab, und die rein chemische zu].

Wird ein Zink-Kupfer-Paar, in Wasser tauchend, das einemal mittelst eines dicken und kurzen, das anderemal mittelst eines sehr dünnen und langen Drathes verbunden, der einen 7000 mal stärkeren Widerstand leistet, so verhält sich die Quantität des Stroms = 1⅓ : 1; aber in verdünnter Schwefelsäure verhält sich die Quantität = 191 : 1. FECHNER. [Die wenige El., welche im Wasser erregt wird, kann auch durch den dünnen Drath leicht übergehen, daher hier nur unbedeutende Schwächung des Stroms; die grofse Menge, die in verdünnter Säure erregt wird, geht durch den dünnen Drath blofs dem kleinsten Theil nach über; die im Zink frei gewordene — El. tritt jetzt gröfstentheils direct an den Wasserstoff].

Ist Zink-Kupfer durch einen 16000 Fufs langen sehr dünnen Kupferdrath verbunden, so verhält sich die Quantität des erzeugten Stroms je nachdem man die Metalle in schwache oder starke Salpetersäure (welche letztere zugleich am Kupfer Gas entwickelt) taucht = 100 : 52. FECHNER.

Der Kupferdrath, welcher die 2 Metalle verbindet, gibt einen stärkeren Strom, wenn er zuvor geglüht und dadurch leitender geworden ist. BINKS.

Natur des negativen Metalls. [Die frühere Annahme, dass der el. Strom um so stärker sei, je negativer das neben dem positiven angewandte negative Metall, z. B. stärker bei Silber als bei Kupfer, stärker bei Platin als bei Silber u. s. w., findet sich, wenigstens was die *Quantität* des Stromes betrifft, nicht überall bestätigt. Je nach der Natur des Metalls und nach der der Flüssigkeit scheint die — El. aus demselben verschieden leicht an den ausgeschiedenen elektropositiven Bestandtheil überzugehen].

Zink gibt in verdünnter Schwefelsäure mit Kupfer einen stärkeren Strom, als mit Platin, weil letzteres die — El. schwieriger in die Flüssigkeit überführt. Delarive.

Zink gibt mit Eisen in verdünnter Schwefelsäure oder Salpetersäure, in Kochsalzlösung und wässrigem Kali einen reichlicheren Strom, als mit allen andern auch viel negativeren Metallen. Poggendorff. Auch in der Lösung von Salpeter oder kohlensaurem Kali gibt Zink mit Eisen einen reichlicheren Strom als mit Kupfer; aber in reinem Wasser, verdünnter Salzsäure, in der Lösung von schwefelsaurem Natron oder kohlensaurem oder salzsaurem Ammoniak und im Weingeist gibt er einen schwächeren. Petrina (*Zeitschr. Ph. v. W.* 6, 281).

Kohle, obgleich negativer als Platin, gibt mit Zink einen schwächeren Strom, und wird durch Fällung von Platin in dieselbe bedeutend verbessert. Smee. Vgl. auch Roberts und Poggendorff (S. 309) und Marianini (S. 310).

Beschaffenheit der Oberfläche des negativen Metalls. [Je unebener das negative Metall, desto reichlicher der el. Strom. Es kommt hierbei die leichtere Entwicklung der Gase, namentlich des Wasserstoffgases, an Unebenheiten (S. 240 - 241) in Betracht. Ueberzüge des negativen Metalls mit dünnen Schichten minder leitender Stoffe schwächen den Strom].

Ist das mit dem Zink verbundene Kupfer glatt, so zeigt sich eine geringere Ablenkung, als wenn es durchlöchert, vielfach gebogen, oder in Vierecke gravirt oder mit einer Raspel nach allen Richtungen bekritzelt ist. Bigeon.

Das Wasserstoffgas entwickelt sich vorzüglich an den Kanten und Ecken des negativen Metalls. Ungeglühtes Platin oder Silber nimmt die Flüssigkeit nicht so gut an und gibt einen schwächeren Strom als geglühtes; der Luft längere Zeit ausgesetzte Kohle ist weniger wirksam, als frisch geglühte. Schwammiges Platin oder mit Platinpulver bedecktes Platinblech wirkt stärker als blankes Blech. Mit amalgamirtem Zink in verdünnter Schwefelsäure entwickelt in 1 Minute Wasserstoffgas: Platinblech mit Platinpulver überzogen 5, geglühtes blankes Platinblech 1, ungeglühtes $\frac{1}{6}$, mit Platin durchdrungene Kooke $\frac{3}{5}$, gewöhnliche Kooke $\frac{1}{25}$ Würfelzoll. Hält die Flüssigkeit Salpetersäure, so dass sich kein Wasserstoffgas entwickelt, so wird der el. Strom durch den pulvrigen Zustand nicht bedeutend vermehrt, es ist also nicht die gröfsere Oberfläche, sondern die leichtere Gasentwicklung die Ursache. Andere fein vertheilte Metalle wirken nicht so kräftig, wie Platin, mit Ausnahme des Palladiums, welches zwar als Schwamm wenig wirkt, dagegen, auf Silber oder Platin gefällt, so stark, wie fein vertheiltes Platin. Sehr wirksam ist Platin, auf Palladium, Silber oder plattirtes Kupfer gefällt. Man bringt das Silber oder plattirte Kupfer, dessen Kupferseite mit einem Firniss bedeckt ist, in Schwefelsäure-Wasser, dem etwas salzsaures Platinoxyd zugefügt ist, und verbindet es mittelst eines Drathes mit Zink, welches sich in einem mit verdünnter Schwefelsäure gefüllten porosen Gefäfse, das in die erstere Flüssigkeit getaucht ist, befindet. Das Platin hängt sich an das Silber, wenn dieses zuvor durch Behandeln mit ein wenig starker Salpetersäure rauh gemacht ist, als schwarzes Pulver so fest an, dass es sich nicht abreiben lässt. Smee.

Das Glühen macht eine Kupferplatte wirksamer, weil es sie leitender macht und Unreinigkeit, z. B. das Fett der Finger, mit welchen sie

angefasst wurde, zerstört. — Eine Kupferplatte, glühend in verdünnte Schwefelsäure geworfen, dann geputzt, zeigte sich vorzüglich wirksam. — Während die Kette geschlossen ist, bedeckt sich das mit amalgamirtem Zink in verdünnter Schwefelsäure befindliche Kupfer mit Unreinigkeiten, wodurch seine Gasentwicklung und also auch der el. Strom immer mehr geschwächt wird. Entwickeln sich an demselben in den ersten 5 Minuten 35 Maafs Wasserstoffgas, so entwickeln sich in dem zweiten Zeitraum von 5 Minuten 33, im dritten 29, im vierten 24, im fünften 17, im sechsten 9. Putzt man jetzt die Kupferplatte so erhält man wieder 33 Maafs. Binks.

Relative Gröfse der Oberfläche des negativen Metalls. [Je gröfser die Oberfläche des negativen Metalls, desto mehr ist der Uebertritt der — El. von ihm an den aus der Flüssigkeit ausgeschiedenen positiven Bestandtheil (Wasserstoff, Metalle u. s. w.) erleichtert, desto reichlicher wird der Strom].

Bleibt die Oberfläche der Zinkplatte gleich, so nimmt mit Vergröfserung der Oberfläche der Kupferplatte die Quantität des Stromes bedeutend zu. Sie beträgt in verdünnter Schwefelsäure bei verdoppelter Kupferfläche das 2-, bei verzehnfachter das 3- und bei verdreifsigfachter Kupferfläche das 4-fache. Vergröfserung der Zinkfläche, wenn die Kupferfläche gleich bleibt, vermehrt den Strom wenig [weil mit dieser relativen Verkleinerung der Kupferfläche die rein chemische Wirkung stärker auftritt]. Gröfsere Dicke der Metallplatten ist ohne Einfluss. Marianini.

Die Vergröfserung der Oberfläche des negativen Metalls vermehrt den Strom dann am meisten, wenn die chemische Wirkung schwach ist. Delarive.

Eine Zinkplatte, deren Oberfläche $\frac{1}{4}$ von der der Kupferplatte beträgt, liefert einen so starken Strom, wie wenn sie das Gleiche beträgt; aber bei weniger als $\frac{1}{4}$ Oberfläche des Zinks nimmt der Strom ab. Mullins.

Je gröfser die Entfernung, in welcher sich die 2 Platten von einander befinden, desto mehr nimmt die Quantität des Stromes bei der Vergröfserung der einen Platte zu. Sind die Platten das einemal 4 Linien, das anderemal 9 Linien von einander entfernt, und setzt man die Ablenkung, wenn beide Platten eine gleiche Fläche haben, = 1, so beträgt sie bei Vergröfserung der einen oder andern Platte nach Bigeon (*Ann. Chim. Phys.* 46, 80) folgende Gröfsen:

4 Zoll Entfernung			9 Zoll Entfernung		
Zinkfläche	Kupferfläche	Ablenkung	Zinkfläche	Kupferfläche	Ablenkung
1	1	1	1	1	1
2	1	1,13	2	1	1,25
5	1	1,2	3	1	1,3
1	2	1,45	1	1,5	1,21
1	5	2,33	1	2	1,47
			1	2,5	1,66
			1	3	2,28
			1	4	2,69
			1	5	3,00

Je gröfser die Oberfläche des Kupfers, desto weniger Wasserstoffgasblasen setzen sich am amalgamirten Zink an [desto geringer ist die rein chemische Wirkung]. Binks. — Mehrere Versuche von Binks über die Menge des am Kupfer entwickelten Wasserstoffgases, je nach der Gröfse der Kupferfläche und zugleich je nach der Entfernung der Kupferplatte von der amalgamirten Zinkplatte s. (*Phil. Mag. J.* 12, 171).

Bewegungen des Quecksilbers in der einfachen galvanischen Kette. Kommt Quecksilber nebst einem andern Metall mit verschiedenen Flüssigkeiten in Berührung, so zeigen sich oft eigenthümliche Bewegungen der Flüssigkeit und der darin schwimmenden Theile. [Die Ursache liegt zunächst ohne Zweifel in der Bewegung des Quecksilbers selbst, die sich dann der Flüssigkeit mittheilt, und in dieser leichter wahrzunehmen ist. Aber die Ursache der Bewegung des Quecksilbers bleibt noch anzugeben].

1. Stückchen von Kalium oder Natrium auf einer Quecksilberfläche, die mit einer dünnen Wasserschicht bedeckt ist, bewegen sich rasch unter Drehungen auf derselben, bis sie oxydirt sind. Auf trocknem Quecksilber und in trockner Luft zeigt sich keine Bewegung.

Eben so verhalten sich Stücke von Antimon-Kalium; die kleineren drehen sich rasch im Kreise, die gröfseren machen grofse Kreisbewegungen; noch gröfsere längliche bewegen sich hin und her. Die Bewegung hört auf, wenn sich auf dem Wasser aus (der Legirung beigemengt gewesener) Kohle und andern Unreinigkeiten eine Haut bildet. Auch einige Tropfen Salpetersäure hemmen sie in einem grofsen Umkreise.

Wismuth-Kalium-Stückchen bewegen sich sowohl auf mit Wasser bedecktem, als auch, nur langsamer, auf blofsem Quecksilber. In letzterem Falle ist die Feuchtigkeit der Luft im Spiel; denn über völlig trocknem Quecksilber in getrockneter Luft zeigt sich keine Bewegung, die aber bei Wasserzusatz sogleich eintritt; auch hört die Bewegung in gewöhnlicher Luft beim Auspumpen derselben auf, tritt beim Hinzulassen wieder ein. Bei Gegenwart von Wasser dagegen dauert die Bewegung auch beim Exantliren fort. Während der Bewegung auf Wasser und Quecksilber bildet sich eine schwarze Haut aus Kohle, fein vertheiltem Wismuth und Wasserstoffgasblasen bestehend. Diese Haut wird von den sich bewegenden Stückchen zurückgestofsen. Taucht man aber einen Metallstab von Wismuth, Zink, Zinn, Eisen, Kupfer, Messing oder Silber nicht blofs ins Wasser, sondern bis ins Quecksilber, so sammelt sich die Haut, auch aus grofser Entfernung, rasch um den Stab und erhebt sich an ihm, und dies dauert so lange, als noch Kalium oxydirt wird. Stäbe von Holz oder Elfenbein ziehen die Haut nicht an. Die Ursache ist also elektrisch. Wenn man den positiven und negativen Polardrath einer Säule in das Wasser senkt, so dass entweder keiner von ihnen, oder nur einer das Quecksilber berührt, so sammelt sich die Haut um den negativen Drath, während sie vom positiven bald abgestofsen, bald ein wenig angezogen wird; Annäherung des positiven Draths an den negativen treibt von diesem die Haut weg. Ein linsengrofses Stück Wismuth-Kalium kann einige Tage fortfahren sich zu bewegen. — Ist das Quecksilber mit Kochsalzlösung bedeckt, so ist die Bewegung langsamer. Taucht man dann einen Metallstab ein, so fixirt er die Haut und bewirkt Ruhe der in die Haut eingeschlossenen Stücke, so lange er eingetaucht bleibt. Auch entwickeln sich an ihm Gasblasen.

Auch Stücke von Blei, Zinn oder Eisen, die nur wenig Kalium enthalten, und für sich kaum noch auf Wasser wirken, bewegen und drehen sich auf befeuchtetem Quecksilber, um so lebhafter, je kleiner sie sind. — Die Verbindung von Natrium mit Antimon oder Wismuth verhält sich wie die von Kalium.

Diese Bewegungen sind von der Wasserstoffgasentwicklung abzuleiten; denn Kalium-reiches Antimon bewegt sich auch in blofsem Wasser oder Weingeist ein wenig, immer der stärksten Gasentwicklung entgegengesetzt. — Spuren von Wismuth, Zinn, Blei, Kupfer und Silber, in Quecksilber gelöst, scheiden sich aus beim Zufügen von Kalium-Amalgam und Wasser, weil sich am Wismuth u. s. w. das Wasserstoffgas entwickelt. SERULLAS (*J. Phys.* 91, 170; 93, 120; *Ann. Chim. Phys.* 34, 192). Vergl. ERMAN (*Gilb.* 28, 353).

2. Man übergiefst in einer Schale Quecksilber 1 Linie hoch mit Kochsalzlösung, bringt ein Krystall-Stückchen Kupfervitriol darauf und

taucht einen Eisendrath durch die Lösung ins Quecksilber. Sogleich spaltet sich die Haut von Chlormetallen, die sich erzeugt hatte, das Quecksilber wird blank und es entstehen, vom Krystall ausgehende, wirbelförmige Strömungen. Der Krystall bewegt und dreht sich hin und her, wird kleiner und löst sich viel schneller als bei Abwesenheit des Eisens, und mit seinem Verschwinden hört die Bewegung auf. Berührt der Krystall das Quecksilber, so kreist er auf ihm wunderbar umher. Gleich dem Eisen wirkt Zink, Wismuth, Blei und Kupfer; dagegen sind Antimon, Silber, Gold und Platin ohne Wirkung. Diente das Quecksilber schon öfters zu diesem Versuche, wodurch es mit Kupfer beladen wird, so zeigt sich die Bewegung auch ohne das Eisen, so wie auch Kupferamalgam die Bewegung ohne Eisen bewirkt. — Quecksilber mit Eisen und Kochsalzlösung ohne Vitriol zeigt zwar auch eine Strömung in der Lösung, doch ist diese von der obigen sehr verschieden. — Befindet sich das Quecksilber in einer mit Fliefspapier gefütterten Kupferschale, so tritt die Bewegung ein, wenn man mittelst eines Platindrathes das Kupfer mit dem Quecksilber vereinigt.

Viel schwächer als Kochsalz wirkt: Salmiak, Chlorkalium, salzsaure Alaunerde, salzsaures Chromoxydul und salzsaures Eisenoxydul; nur in verdünntem Zustande wirken und überhaupt nur schwach: salzsaurer Baryt und salzsaurer Kalk; gar nicht: salzsaures Eisenoxyd, Kupferoxyd, Quecksilberoxyd oder Platinoxyd; chlorsaures Kali, Iodkalium, schwefelsaure oder salpetersaure Salze, concentrirte Salzsäure, wässrige Weinsäure und Kleesäure. In verdünnter Salzsäure bewegt sich der Krystall anfangs, dann bedeckt er sich mit rother Kupferhaut und wird ruhig. Verdünnte Salpetersäure erregt schon mit Quecksilber und Eisen eine Bewegung, die aber beim Zusatz von Vitriol sehr zunimmt. Der Kupfervitriol kann vertreten werden durch Stücke von salz-, salpeter- oder essig-saurem Kupferoxyd; doch ist bei ersterem wegen zu rascher bei letzterem wegen zu langsamer Lösung die Bewegung undeutlich. Borax- und phosphor-saures Kupferoxyd wirken nur bei Zusatz von Salpetersäure zur Kochsalzlösung. Wismuthsalze, statt Kupfervitriol, geben geringe Bewegung, Zinnsalze stärkere, Zink-, Blei-, Mangan- und Eisen-Salze keine. Salpetersaures Silberoxyd bewirkt starke Bewegung, wenn man die Kochsalzlösung durch verdünnte Salpetersäure ersetzt. Runge (*Pogg.* 8, 106).

Eine Auflösung von wenig Zink in Quecksilber wirkt ohne Eisen heftig mit Kochsalzlösung und festem Kupfervitriol oder mit Quecksilbersublimatlösung und festem Sublimat oder Kupfervitriol. Poggendorff (*Pogg.* 8, 112). — Zusatz von Salz- oder Schwefel-Säure zur Kochsalzlösung verstärkt die Bewegung des Kupfervitriols. Auch wenn man statt des Krystallstücks einen Tropfen Kupfervitriollösung zur Kochsalzlösung fügt, zeigt sich zitternde Bewegung des Quecksilbers und Bewegung der in der Flüssigkeit enthaltenen Stäubchen. Gm.

3. Ein Tropfen eines Gemisches von gewöhnlicher Salpetersäure mit gleich viel Wasser, auf Quecksilber gegossen, breitet sich darauf aus. Senkt man dann einen Eisendrath bis ins Quecksilber, so zieht sich die Säure augenblicklich, unter einer Zuckung des Quecksilbers, um den Drath zusammen, bei dessen Herausziehen sie sich wieder ausbreitet. Salzsäure und Schwefelsäure zeigen diese Erscheinung nicht. — Ist ein Quecksilbertropfen von 4 Linien Durchmesser ganz mit Salpetersäure bedeckt, so geräth das Quecksilber beim Eintauchen des Eisendrathes in eine heftig zitternde, oft förmlich rotirende, Bewegung, die sich auch dem Drathe mittheilt, wenn er danach gelegt ist. Die Bewegung des Quecksilbers dauert ziemlich lange unter starkem Angriffe des Eisens, und während das Quecksilber ruhig wird, geräth die Säure, die sich jetzt allmälig grünbraun färbt, in eine heftige wirbelförmige Strömung, wobei sich eine Haut um den Drath sammelt, während das übrige Quecksilber blank ist; beim Herausziehen des Eisens verbreitet sich die Haut über die ganze Oberfläche. Zink und Kadmium können das Eisen nicht vertreten, wohl wegen rascherer Amalgamation. — Hält die U-Röhre

(*App.* 4) Quecksilber und im Schenkel b zugleich obige Salpetersäure, taucht ein Eisendrath in das Quecksilber des Schenkels a und ein anderer in die Säure, so fällt jedesmal im Moment der Verbindung der beiden herausragenden Drath-Enden mit einander das Quecksilber in b um ½ Linie, es bilden sich Gasblasen auf der Oberfläche des Quecksilbers, die sich beim jedesmaligen Schliefsen und Oeffnen der Kette hin und her bewegen und es entsteht über dem Quecksilber eine grünbraune Eisenlösung (salzsaures Eisenoxydul, Stickoxyd haltend), die beim Schliefsen der Kette in die Höhe gestofsen wird. Sobald endlich die Auflösung des Eisens unter *Gasentwicklung* erfolgt, hören die besonderen Erscheinungen auf. Runge (*Pogg.* 15, 95).

4. Berührt man ein Quecksilberkügelchen unter wässrigem salpetersauren Quecksilberoxydul (am besten 1 Maafs einer kalt bereiteten Quecksilberlösung von 1,28 spec. Gew., welche nicht mehr freie Säure enthält, als zur Lösung nöthig ist, mit 2 Maafs Wasser verdünnt) mit einem Zinkstreifen, so läuft das Quecksilber mit grofser Schnelligkeit am Zink hinauf, fällt wieder herunter u. s. f. unter gleichzeitiger Strömung in der Flüssigkeit, bis entweder das Zink zerstört oder die Quecksilberlösung erschöpft ist. — Legt man auf einen Quecksilbertropfen von 1 bis 1½ Linien Durchmesser, welcher sich in einem Tuschnäpfchen unter salpetersaurem Quecksilberoxydul befindet, einen 3 Linien langen Zinkstreifen, so geräth das Quecksilber, so wie es das Zink genetzt hat, in eine zuckende Bewegung, wird heftig hin und her geworfen und geht bald in eine rotirende Bewegung über, so dass es einen Kreis von ¾ Zoll Durchmesser in 1 Minute wenigstens 30 mal durchläuft. Die Bewegung hört, so wie alle Quecksilberlösung zersetzt oder genug Zink im Quecksilber gelöst ist, plötzlich auf. Andere Metalle, z. B. Eisen, zeigen diese Erscheinung nicht. — Sobald das Quecksilber $\frac{1}{400}$ Zink aufgenommen hat, hört die Bewegung auf; sie kann daher durch Zusatz von wenig Zinkamalgam zum Quecksilber sogleich aufgehoben werden. Es scheint daher die Rotation auf der Bildung des Zinkamalgams zu beruhen, und aufzuhören, wenn diese erfolgt ist. Runge (*Pogg.* 16, 304; 17, 437).

2. *Ein Metall und eine Flüssigkeit.*

a. *Nur eine Metallmasse kommt mit der Flüssigkeit in Berührung.*

Uebergiefst man Eisenfeile mit verdünnter Schwefel- oder Salpeter-Säure, wobei sich Wasserstoffgas oder Stickoxydgas entwickelt, so zeigt sich — El. im Rückstande. Lavoisier u. Laplace (*Crell. Ann.* 1788, 1, 351). — Tröpfelt man eine Säure auf glühendes, oxydirbares Metall, so wird dieses negativ, während der Dampf + El. enthält. Delarive. — Rollt man gepulvertes salpetersaures Kupferoxyd in Stanniol, so zeigt sich bei der eintretenden Zersetzung, besonders während des Funkensprühens und der Gasentwicklung ebenfalls — El. im Rückstande. R. Böttger. —

[Aus den Metallen wird bei ihrer Oxydation — El. frei, die das sich entwickelnde Wasserstoffgas oder Stickoxydgas aufzunehmen hat; dieser Uebergang der — El. erfolgt jedoch wegen der raschen Entwicklung der Gase nicht vollständig; dieselben nehmen die ihnen noch fehlende — El. aus der ruhenden El. auf, und müssen daher positiv elektrisch erscheinen, während — El. im Rückstand bleibt].

b. *2 Stücke desselben Metalls tauchen in einerlei Flüssigkeit.*

Sind die 2 Stücke durch ein Galvanometer verbunden, so zeigt sich blofs in solchen Fällen ein schwacher el.

Strom, wenn irgend eine Ungleichheit in der physischen Beschaffenheit oder in der Oberfläche der Metallstücke oder in der Temperatur oder in der Mischung der Flüssigkeit statt findet.

Verschiedene physische Beschaffenheit der Metallstücke. — Weiches Kupfer, Eisen oder Zink ist in verdünnter Schwefelsäure negativ gegen durch Hämmern möglichst gehärtetes; dagegen ist weicher Stahl positiv gegen gehärteten. Ritchie. — Platinschwamm ist in verdünnter Schwefel- oder Salpeter-Säure positiv gegen Platindrath. Delarive.

Verschiedene Gröfse und Glätte der Oberfläche — Taucht ein kleines und ein 24 mal gröfseres Zinkblech in kalte verdünnte Säure, so ist ersteres positiv; aber in starker Säure, besonders in der Wärme, ist das grofse Stück positiv. Vliet u. Haaxmann (*N. Br. Arch.* 3, 131).

Hat man die Oberfläche einer von 2 gleich grofsen Zinnplatten durch Einschnitte mit der Feile verdoppelt, so verhält sich diese in Salpetersalzsäure sehr negativ gegen die glatte Platte, wiewohl sich die rauhe am stärksten oxydirt. Ritchie (*N. Ed. J. of Sc.* 2, 150).

In Wasser, welches wenig Schwefelsäure und Salpetersäure hält, ist ein grofses Zinkblech negativ gegen ein kleines. Bei gröfserer Säuremenge und besonders, wenn die Flüssigkeit erhitzt wird, geht der Strom umgekehrt. Oerstedt.

Beide Zinkplatten mögen ungleich oder gleich grofs sein, so geben sie bei gleichzeitigem Eintauchen in säurehaltiges Wasser einen gleich schwachen, schnell aufhörenden, oft auch gar keinen Strom. In verdünnterer sowohl, als in stärkerer Schwefelsäure ist das schmale Zinkblech fast immer negativ, selten positiv. Der Strom scheint nur von nicht ganz gleichzeitigem Eintauchen herzurühren. Wetzlar. — Auch Walcker erhielt mit Metallplatten von verschieden grofser oder verschieden glatter Oberfläche keine entscheidende Resultate.

Vgl. Zambonis 2 elementige Säule.

Verschiedene Reinheit der Oberfläche. — Mit Oxyd überzogenes Kupfer ist in Salpeterlösung gegen blankes negativ. Becquerel. — Mit Oxyd bedecktes Zink, Zinn, Blei, Eisen oder Kupfer ist in verdünnter Schwefelsäure negativ gegen blankes. Marianini. — An der Luft bis zum Anlaufen erhitztes Zink, Zinn, Eisen oder Kupfer ist in sauren, alkalischen oder salzigen Flüssigkeiten negativ gegen blankes Metall. H. Davy. — In Hydrothion-Kali mit Schwefelkupfer überzogenes Kupfer ist negativ gegen reines, aber positiv gegen an der Luft bis zum Anlaufen erhitztes Kupfer. H. Davy. — Zinn, welches unter Salpetersäure matt geworden ist, verhält sich in Kali gegen blankes Zinn anfangs negativ, dann, wenn dieses matt geworden ist, positiv. H. Davy.

Vorher in Kupfervitriollösung getauchter Kupferdrath ist in verdünnter Schwefelsäure oder Glaubersalzlösung gegen gewöhnlichen negativ. — Eben so in salpetersaurem Kupferoxyd eingetauchter in Salpetersäure. — Vorher mit salzsaurem Platinoxyd überzogener Platindrath ist in Salzsäure gegen anderen negativ. Walcker [Hierbei kommt auch die Verbindung der überziehenden Flüssigkeit mit der zweiten in Betracht].

Ungleichzeitiges Eintauchen der 2 Metallstücke. — Taucht man 2 gleiche Stücke desselben Metalls in eine der folgenden concentrirten Flüssigkeiten, so zeigt sich nach v. Yelin *das zuerst eingetauchte Stück* + oder — mit einer Ablenkung der Magnetnadel nach folgender Zahl von Graden:

	Zn	Sn	Pb	Fe	Sb	Bi	Cu	Messing	Ag	Au	Pt
Phosphors.	+ 10	− 2½	+ 2	+ 2½	+ 2½	− 1½	− 1½	− 2½	+ ½	+ ½	+ 1
Schwefels.	− 15	− 2	+ 6	+ 5	+ 1	− 2	− 20	− 1½	+ 8	+ 1½	+ 1½
Salzs.	+ 30	− 5	+ 2½	+ 17	− 15	+ 3	− 15	+ 10	+ 10	+ 2½	+ 1
Salpeters.	− 54	− 10	− 50	− 90	− 20	− 4	− 8	− 10	− 15	− 20	− 5
Weins.	+ 5	+ 1	+ 1	+ 3½	+	+	+	+ 1	+ 1	+	+
Essigs.	+ ½	+ ½	+ ½	+ 2	+	+	−	+	+ 1	+	+
Ammon.	+ 1½	− 1	+ 1	− ½	+ 1	+ 1	+ ½	+ 1	+ 2½	+ 1½	+ 1
Kali	+ 40	+ 5	+ 2	− ½	+ 1	+ 1½	− 2	+ 1½	+ ½	+ ¾	+ 10
Natron	+ 10	+ 5	+ 9	+	+ 5	− 2	+ 10	+ 2½	+ ¾	+ 1	+ ½
Salmiak	+ 5	+ ½	+ 2½	+ 3	+ 1	− ¾	+ 1½	+ 5	+ 28	+ ½	+
Kochsalz	+ 2	+	+ 1	+ 1	+ 2	−	−	−	+ 6	+ 1	+
Alaun	+ 3	+ ¼	+ 1	+ 4	−	− ½	+ ½	− 1	+ 8	+ 1	+

Bei einem andern Versuche von Yelin zeigte sich das zuerst in Schwefelsäure eingetauchte Silber oder Platin negativ. [Manche Zufälligkeiten mögen auf die Resultate der vorstehenden Tabelle eingeflossen haben; es ist auffallend, dass das Verhalten in Kali und in Natron oft entgegengesetzt ist. Constant zeigt sich aber das negative Verhalten des zuerst eingetauchten Stücks in Salpetersäure].

Taucht man 2 Zinkstücke nach einander in Salzsäure, wobei das zuerst eingetauchte sich positiv verhält, so behält es diese Natur, auch wenn man beide Stücke herausnimmt, und dann das früher zuletzt eingetauchte zuerst eintaucht. Yelin.

Zuerst in verdünnte Säuren, Alkalien oder Salzlösungen getauchtes Zink, Zinn, Eisen oder Kupfer ist negativ gegen später eingetauchtes, weil es sich mit einer Oxydschicht bedeckt [?]; auch ist das in concentrirtes Kali zuerst eingetauchte Zink oder Zinn negativ. H. Davy.

Das zuerst eingetauchte Zinkstück ist positiv gegen das zuletzt eingetauchte in einem Gemisch von 1 Th. Vitriolöl und 100 Th. Wasser, Marianini; in einem Gemisch von 1 Th. Vitriolöl, 1 Th. Salpetersäure und 50 Th. Wasser, Oerstedt; dagegen ist es negativ in Vitriolöl, Wetzlar; doch hört der Strom schnell auf. Buff. — Eben so verhält sich Blei. — Stehen Platten von Zink, Zinn, Blei oder Eisen unter Vitriolöl so lange mit Platin in Berührung, bis der Strom sein Minimum erreicht hat, so verhalten sie sich gegen eine jetzt damit in Verbindung gesetzte Platte desselben Metalls negativ. Buff.

Taucht man die eine Zink- (Zinn- oder Kupfer-) Platte einige Zeit in Schwefelsäure-Wasser, die andere eben so lange in Kochsalzlösung, und bringt dann beide in Kochsalzlösung, so ist die erstere positiv gegen die letztere. Marianini [Der ersteren konnte noch Säure anhängen].

Die zuerst eingetauchte Zinnplatte ist gegen die zuletzt eingetauchte in verdünnter Schwefelsäure positiv, in wässrigem Ammoniak negativ, in verdünnter Salpetersäure ebenfalls negativ, um so stärker, je länger sie zuerst in der Säure verweilt hat, und die zuerst in Salpetersäure getaucht gewesene [mit Oxyd bedeckte] Platte verhält sich jetzt auch negativ gegen die zuletzt eingetauchte, wenn man beide Platten in verdünnte Schwefelsäure oder Kochsalzwasser bringt. Marianini.

Ist ein Stück Zinn oder Eisen kürzere Zeit in Vitriolöl getaucht, so verhält es sich gegen das später eingetauchte Stück positiv; stand aber ersteres in der Säure bis [wegen Umhüllung mit schwefelsaurem Metalloxyd] die Gasentwicklung aufhört, so verhält es sich gegen ein erst jetzt eingetauchtes Stück negativ. Buff.

2 Dräthe von Zinn, Blei, Eisen oder Kupfer, gleichzeitig in Hydrothion-Kali eingetaucht, geben keinen Strom; aber der zuerst eingetauchte ist negativ, weil er sich mit Schwefelmetall bedeckt, wodurch er auch in andern Flüssigkeiten negativ gegen blanken Drath wird. — Bei Silber oder Palladium dagegen ist das zuerst eingetauchte Stück positiv, weil Schwefelsilber (oder Schwefelpalladium) positiver ist als reines Metall. H. Davy.

Die zuerst in concentrirte Salpetersäure eingetauchte Blei- oder Eisen-Platte ist negativ gegen die später eingetauchte. MARIANINI.

In salpetersaures Silberoxyd zuerst eingetauchtes Eisen ist sehr schwach negativ. FECHNER.

Das in Salpetersäure zuerst eingetauchte Kupfer oder Messing, das in Ammoniak zuerst eingetauchte Kupfer und das in Salpetersalzsäure zuerst eingetauchte Platin ist positiv gegen das andere Stück. BECQUEREL.

In gelber Schwefelkalium-Lösung ist abwechselnd bald das eine, bald das andere Kupfer- oder Silber-Stück positiv, und im Augenblick, wo es positiv wird, läuft es mit Schwefelmetall an. — Auch in Salzsäure wechselt der elektrische Zustand von 2 Silberstücken plötzlich. FARADAY.

Taucht man 2 Goldplatten nach einander in Salpetersäure, die etwas Salzsäure enthält, so ist die erste negativ. Eben so verhält sich Platin (wie auch WALCKER fand), nur gibt es einen stärkeren Strom (taucht man daher erst Gold, dann Platin in Salpetersalzsäure, so ist das Gold weniger positiv, als wenn es zuletzt eingetaucht wird). MARIANINI.

Die zuerst eingetauchte Platinplatte ist gegen die zuletzt eingetauchte negativ in Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure, wässrigem Kali, Kochsalzlösung, Brunnenwasser oder Bleizucker; dagegen ist sie positiv in schwefliger Säure, Kupfervitriol, salpetersaurem Silberoxyd und Schwefelleberlösung. FECHNER.

[Die Ursachen des el. Stroms beim ungleichzeitigen Eintauchen können folgende sein: 1) Das zuerst eingetauchte Metall wird durch eine Säure von der Oxydschicht befreit, und dadurch positiver. 2) Seine Oberfläche wird rauher, und dadurch einerseits die Wirkung der Säure, andererseits aber auch wohl der directe Uebertritt der — El. aus dem Metalle an den elektropositiven Bestandtheil der Flüssigkeit erleichtert. 3) Im zuerst eingetauchten Stück häuft sich — El. an, und hierdurch wird der el. Strom in der Richtung erregt, dass es positiv erscheint. 4) Dasselbe kann sich mit fremdartigen Materien überziehen (Eisen und Zinn in Salpetersäure mit Oxyd, Zink oder Blei in Vitriolöl mit Metallsalz, Kupfer in Schwefelkalium mit Schwefelkupfer), welche die chemische Wirkung schwächen, und es dadurch negativ machen].

Bewegen. — Geben 2 in verdünnte Salpetersäure eingetauchte Zinnstücke keinen Strom, oder ist das eine, welches zuletzt eingetaucht wurde, positiv, so lässt sich das andere durch Bewegen in der Flüssigkeit positiv machen. Bei Salzsäure zeigt sich die Erscheinung schwächer. FARADAY.

Reiben des einen Metallstücks in der Flüssigkeit auch bei Vermeidung aller Erhitzung macht dieses immer positiv. WALCKER.

[Die Bewegung kann theils Oxyd, theils gesättigtere Flüssigkeit von dem Metall entfernen].

Tauchen 2 Platindräthe in ein Gemisch von 1 Th. Untersalpetersäure und 1 Th. Wasser, und ist nach einigen Secunden alle Strömung verschwunden, so wird der Drath negativ, den man einen Augenblick aus der Flüssigkeit zieht und wieder eintaucht. FARADAY [An der Luft oxydirt sich die Säure und aus ihrer Mischung mit der übrigen entwickelt sich vielleicht die El.].

Verschiedene Temperatur. — Taucht man einen am untern Ende erwärmten und einen kalten Eisencylinder in Wasser, so ist das kalte Eisen positiv. RITCHIE.

Tauchen 2 Dräthe desselben Metalls in eine gekrümmte Röhre (*App.* 5), in welcher man zuvor die Flüssigkeit des einen Schenkels erhitzt hat, und erhält beide Dräthe in gleicher Bewegung (weil sonst immer das am stärksten bewegte Metall positiv wird und, wenn man nicht bewegt, bloſs die heiſse Seite durch das Sieden der Flüssigkeit bewegt würde), so zeigt sich nach FARADAY Folgendes:

In verdünnter Schwefelsäure (1 Th. Vitriolöl auf 80 Th. Wasser): Das Zink, Kadmium, Zinn, Blei und Eisen im heifsen Schenkel ist stark und anhaltend positiv; später wird das heifse Zink und Kupfer schwach, das heifse Kadmium stärker negativ.

In verdünnter Salzsäure (1 Maafs Säure auf 29 Maafs Wasser): Das heifse Zink, Kadmium, Zinn, Blei und Eisen ist stark positiv.

In verdünnter Salpetersäure (1 Maafs Säure auf 50 Maafs Wasser): Das heifse Eisen ist noch stärker positiv, als in verdünnter Schwefelsäure; heifses Zink, Kupfer und Silber sind blofs im ersten Augenblick sehr schwach positiv; heifses Kadmium ist anfangs schwach negativ, dann positiv, dann fast 0; beim Blei zeigt sich anfangs kein Strom, dann wird das heifse negativ und bleibt so.

In concentrirter Salpetersäure: Heifses Eisen (welches dabei Gas entwickelt, Gm.) ist positiv; beide Enden sind passiv geworden

In wässrigem Kali: Heifses Zink, Kadmium, Zinn, Eisen und Kupfer ist stark und anhaltend positiv; am Eisen bildet sich allmälig Oxydul, welches sich in der Flüssigkeit vertheilt und zu Oxyd wird. Auch heifses Blei zeigt sich positiv, doch mit einem Ruck, wie wenn es im ersten Moment des Eintauchens negativ gewesen wäre.

In concentrirtem oder verdünntem Schwefelkalium: Heifses Eisen, Kupfer und Silber sind positiv. Das heifse Metall bedeckt sich vorzugsweise mit Schwefelmetall, womit die Wirkung abnimmt. Zink und Kadmium geben zuerst keinen Strom, dann wird das heifse Stück stark negativ. Heifses Blei und Zinn sind schwach negativ.

Mit einigen Ausnahmen, wohl durch die rein chemische Wirkung veranlasst, ist das heifsere Metallstück, weil hier die chemische Wirkung die stärkste ist, das positivere.

Metalle, die von der Flüssigkeit nicht angegriffen werden, geben in ungleich erhitzter Flüssigkeit keine Ströme oder sehr schwache, welche gröfstentheils thermoelektrischer Natur sein möchten. In verdünnter Schwefelsäure geben Platin, Gold und Silber, in verdünnter Salzsäure gibt Platin keinen Strom. In concentrirter Salzsäure ist heifses Platin sehr schwach negativ. In verdünnter Salpetersäure gibt Platin keinen, Palladium und Gold fast keinen Strom. In gelber concentrirter Salpetersäure ist heifses Platin negativ mit 2°, in pomeranzenfarbiger mit 10° Ablenkung. In concentrirtem Kali ist heifses Silber, Gold und Platin schwach positiv. In Schwefelkaliumlösung ist heifses Platin negativ; Palladium gibt keinen Strom. Faraday.

3 *Zwei sich berührende Metalle mit zwei sich berührenden Flüssigkeiten.*

Hierbei werden die (S. 290) beschriebenen Apparate (*App.* 2, 3, 4, 5, 6, 7) angewendet. Auch kann man das eine Metall mit der einen Flüssigkeit in eine Thierblase oder in ein Gefäfs von unglasirtem Thon einschliefsen und diese in die andere senken, welche das andere Metall enthält.

a. Die 2 Flüssigkeiten haben dieselbe Natur, aber eine verschiedene Concentration.

Versuche von Faraday: *Schwefelsäure.* Kadmium tauche in Vitriolöl oder in verdünnte Säure, so ist es positiv gegen Zinn und Eisen, welche in die verdünnte oder concentrirte tauchen. Eben so ist Zinn in beiden Fällen positiv gegen Eisen; Eisen gegen Kupfer und Silber, und Kupfer gegen Silber, doch in verschiedenem Grade. So ist das Eisen, wenn es in die schwache Säure taucht, viel stärker positiv gegen Silber, das in Vitriolöl taucht, als umgekehrt. Dagegen zeigen sich Zink, Zinn und Blei im Vitriolöl am stärksten positiv gegen Silber.

Salpetersäure. Zink in starker Säure ist schwach positiv gegen Kupfer oder Silber in schwacher; Zink in schwacher Säure ist sehr positiv gegen Kadmium, Zinn, Eisen, Kupfer, Silber in starker. Eben so ist Kadmium in schwacher Säure sehr positiv gegen Zinn, Blei, Eisen, Kupfer und Silber und mäfsig gegen Zink. Zinn ist in schwacher Säure positiv gegen Zink, Blei, Eisen, Kupfer, Silber und neutral oder schwach positiv gegen Kadmium. Blei in schwacher Säure ist positiv gegen Zink, Kadmium, Zinn, Eisen, Kupfer und Silber. — Eisen in schwacher Säure ist positiv gegen Zink, Kadmium, Zinn, Blei, Kupfer und Silber. — Kupfer in schwacher Säure ist positiv gegen Zinn, Blei, Eisen, Silber und schwach gegen Kadmium. — Silber in verdünnter Säure ist positiv gegen Blei, Eisen, Kupfer, Silber und schwach gegen Zink und Kadmium. [Die concentrirte Säure macht die sonst positiveren Metalle durch die Ueberzüge mit Oxyd oder salpetersaurem Oxyd zu den negativeren].

Wässriges Kali. Zink ist, es befinde sich in der starken oder schwachen Lösung, positiv gegen Kadmium, Zinn, Blei; eben so Zinn gegen Kadmium und dieses gegen Blei, doch am meisten, wenn sich das Kadmium in der stärkern Lösung befindet.

Die Berührung der 2 Flüssigkeiten ist nicht die Ursache der starken el. Strömung; denn wenn 2 Platindräthe eingetaucht werden, so zeigt sich nur eine Spur von Strom. Faraday.

b. Die zwei Flüssigkeiten haben eine verschiedene Natur.

Die das negative Metall berührende Flüssigkeit ist ein Alkali. — Befindet sich Zink in verdünnter Säure und Platin in concentrirtem Kali, so zeigt sich das Zink zwar positiv, aber viel schwächer, als wenn sich das Zink im Kali und das Platin in der Säure befände. — Vertritt in dieser Kette Zinn das Platin, so wird sogar das Zinn positiv gegen das Zink. H. Davy, Faraday. Eben so wird Blei positiv gegen Zinn, wenn sich ersteres in Kali, letzteres in verdünnter Schwefelsäure befindet; das Metall in der Säure bleibt blank, das im Kali wird angegriffen. Faraday.

Zink in Salpeterlösung und Platin in wässrigem Kali gibt einen starken Strom, der Iodkalium, Chlorzinn und schwefelsaures Natron zersetzt. Faraday [Das sich bildende Zinkoxyd nimmt das Kali des Salpeters auf, und die Salpetersäure tritt mittelst Durcheinanderschiebung an das freie Kali].

Die das negativere Metall berührende Flüssigkeit ist Seewasser. — Hält Schale b (*App.* 2) Seewasser und Kupfer, Schale a Seewasser und Eisen, sind die Schalen durch einen Docht verbunden, und fügt man zum Seewasser in a immer mehr Kali, so zeigt sich Folgendes: Bei wenig Kali löst sich das Eisen wenig und schützt das Kupfer völlig; bei mehr Kali löst sich weder Eisen noch Kupfer, bei noch mehr Kali ist das Kupfer positiv und löst sich, das Eisen nicht. H. Davy.

Die das negativere Metall berührende Flüssigkeit ist verdünnte Säure. — Befindet sich das Zink in wässrigem Kali, das Kupfer in verdünnter Säure, so entsteht ein besonders starker Strom. H. Davy, Berzelius, Walcker. Ein schwächerer Strom tritt ein, wenn sich zwischen Zink und Kupfer die neutrale Verbindung von Säure und Alkali befindet, und der schwächste, bei der Ordnung, Zink, Säure, Alkali, Kupfer. Da während der Wirkung einer galvanischen Kette jedesmal zuletzt diese Anordnung der Stoffe entsteht, so nimmt damit der Strom immer mehr ab, Berzelius. Taucht das Zink in Wasser, und Blei, Eisen, Kupfer oder Messing in verdünnte Schwefelsäure, so ist das Zink positiv. Eben so ist in Wasser tauchendes Blei positiv gegen in verdünnte Schwefelsäure tauchendes Eisen, Kupfer oder Messing. Dennoch werden die in die Säure tauchenden Metalle immer am stärksten angegriffen. — Das

Zink tauche in verdünnte Schwefelsäure (1 Vitriolöl auf 6 Wasser) und das Platin in Wasser, oder umgekehrt, so ist das Zink immer positiv und gibt dieselbe Ablenkung, wiewohl es in der verdünnten Säure viel stärker angegriffen wird. Eben so ist das Zink mit einerlei Ablenkung positiv, es tauche in Wasser, das Silber in verdünnte Salpetersäure oder umgekehrt. Dasselbe ist der Fall mit Zink und Eisen oder Graphit. Marianini [Der schwache Strom, welchen Zink mit Wasser erregt, bewirkt leicht die Durcheinanderschiebung in der sauren Flüssigkeit; der reichliche Strom, den das Zink in verdünnter Säure erregen könnte, wird vom Wasser gröfstentheils aufgehalten, und die heftige chemische Wirkung von Zink und Säure wird gröfstentheils rein chemisch].

Zink in einer Lösung von Kali oder salzsaurem Kalk, Berzelius, oder in reinem Wasser, Delarive, ist positiv gegen Kupfer in Salpetersäure, wiewohl letzteres am stärksten angegriffen wird. So lange das in das Kali oder den salzsauren Kalk tauchende Zink nicht mit dem Kupfer verbunden wird, braust das Kupfer lebhaft auf und das Zink bleibt blank. Aber beim Schliefsen der Kette wird das Zink sogleich matt, die Gasentwicklung am Kupfer hört auf, und es schlägt sich auf dasselbe das zuvor gelöste Kupfer wieder nieder. So verhält es sich wenigstens, wenn mehrere Paare dieser Kette vereinigt sind. Berzelius, Delarive. [Die gröfsere Affinität des Zinks zum Sauerstoff bewirkt, sobald es mit dem Kupfer verbunden ist, die Durcheinanderschiebung der Atome in den 2 Flüssigkeiten; Sauerstoff und Säure wenden sich gegen das Zink, Alkali und Wasserstoff, so wie Kupfer, gegen das Kupfer].

Taucht hartes Kupfer in Wasser und weiches ebenfalls, so ist ersteres positiv (S. 340); bringt man in das Wasser des harten Kupfers etwas Schwefel-, Salz- oder Salpeter-Säure, so nimmt die Ablenkung zu; dagegen nimmt dieselbe bei Zusatz von etwas Untersalpetersäure ab, und bei stärkerem Zusatz wird der Strom umgekehrt. Ritchie.

Die das negativere Metall berührende Flüssigkeit ist Vitriolöl. — Taucht Zink in concentrirte Salpetersäure und Kupfer in Vitriolöl (*App.* 4), so ist das Kupfer stark positiv, d. h. es geht nach Delarive + El. vom Zink durchs Galv. zum Kupfer, was er daraus erklärt, dass der Uebergang der + El. vom Vitriolöl zum Metall schwierig sei. Nach Marianini dagegen ist das Zink positiv.

Die das negativere Metall berührende Flüssigkeit ist concentrirte Salpetersäure. — Taucht Zink in Vitriolöl und Kupfer in concentrirte Salpetersäure (*App.* 4), so ist das Zink positiv, wiewohl das Kupfer weit stärker angegriffen wird. Der Strom ist jedoch nicht so stark, als wenn sich Kupfer in Vitriolöl und Zink in Salpetersäure befindet (s. oben) Delarive.

Hält ein äufseres Gefäfs concentrirte Salpetersäure oder das eben so gut wirkende Gemisch von gleichen Theilen concentrirter Salpetersäure und Vitriolöl; taucht hierin eine Platinplatte und ein poroses Thongefäfs, welches eine amalgamirte Zinkplatte enthält und mit einer der folgenden Flüssigkeiten gefüllt ist, nach der Ordnung aufgeführt, als sie eine immer schwächere Wirkung geben (verdünnte Flusssäure, Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Lösung von Kali, welches jedoch das Thongefäfs durch krystallisirenden Salpeter verstopft, Natron, Kochsalz, Salpeter, chlorsaurem Kali, Iodkalium, Quellwasser, Regenwasser, destillirtes Wasser), so entsteht der kräftigste el. Strom. Die verdünnte Salzsäure besteht aus 1 Th. concentrirter und 2 bis $2\frac{1}{2}$ Th. Wasser, die verdünnte Schwefelsäure aus 1 Th. Vitriolöl und 4 - 5 Th. Wasser. Ist die Kette geschlossen, so färbt sich die Salpetersäure erst gelb, dann grün, dann blau, entfärbt sich dann und entwickelt an der Platinfläche Stickoxydgas, zuletzt Wasserstoffgas. Das gelöste Zink bleibt fast vollständig aufserhalb des die Salpetersäure haltenden Gefäfses. Die Flüssigkeiten erhitzen sich bei längerem Schliefsen der Kette

beträchtlich. Die Salpetersäure muss ganz concentrirt sein und erneuert werden, sobald sich am Platin Wasserstoffgas entwickelt. — Ist das Zink blofs mit verdünnter Schwefelsäure und Platin verbunden, so hat es die grofse Affinität des Sauerstoffs zum Wasserstoff zu überwinden. Weil aber bei Gegenwart von Salpetersäure der aus dem Wasser ausgeschiedene Wasserstoff mittelst der Durcheinanderschiebung bis zur Salpetersäure gelangt, sich mit dem Sauerstoff vereinigt, und Stickoxyd daraus frei macht, so steht in diesem Falle der Verbindung des Zinks mit dem Sauerstoff des Wassers blofs die viel geringere Affinität des Stickoxyds zum Sauerstoff entgegen, daher ist hier die Auflösung des Zinks und der el. Strom viel reichlicher. Grove [Berührte die Salpetersäure das Zink unmittelbar, so würde durch die hierbei vorzugsweise rein chemische Wirkung die meiste El. verloren gehen; bei amalgamirtem Zink in verdünnter Schwefelsäure dagegen findet keine rein chemische Wirkung statt, blofs galvanisch chemische (S. 308)].

Befindet sich im äufseren Gefäfs amalgamirtes Zink mit verdünnter Schwefelsäure, und in einem eingetauchten Gypsrohr Eisen mit Salpetersäure von 1,5 spec. Gewicht, so entsteht ein Strom, kräftig genug, um Wasser zu zersetzen. So wie jedoch im Verlauf des Versuchs die Salpetersäure bis zu einem gewissen Puncte geschwächt ist, löst sich das passive Eisen unter heftigem Aufbrausen auf. Noch mehr leidet der Drath aufserhalb der Säure durch die salpetrigen Dämpfe, daher er hier mit Wachs zu umgeben ist. Taucht statt Zink Eisen in die verdünnte Schwefelsäure, so ist die Wirkung dieselbe, doch dauert sie kürzer und das passive Eisen in der Salpetersäure löst sich schneller auf. Zusatz von salpetersaurem Quecksilberoxyd zur Salpetersäure hält die Auflösung des Eisens in der Salpetersäure etwas länger auf; allein dieses Salz krystallisirt in der Gypsröhre und zersprengt sie. Hawkins (*Phil. Mag. J.* 16, 115). Grüel's Apparat (*Pogg.* 51, 381).

Befindet sich das Zink in einem Gemisch von 1 Th. Vitriolöl und 6 Th. Wasser und das Platin in mäfsig starker Salpetersäure (in doppeltem Scheidewasser), so bewirkt die Kette eine 100 mal stärkere Elektromagnetisirung von Eisen (S. 279), als ein gleich grofses Zink-Kupfer-Paar, blofs in verdünnte Schwefelsäure getaucht. Die Wirkung nimmt im Verhältniss, als sich die Schwefelsäure mit Zink sättigt, allmälig zu, und bei Anwendung einer Auflösung von schwefelsaurem Zinkoxyd statt der verdünnten Schwefelsäure ist die Wirkung bedeutend verstärkt. [Indem das Zink aus dem zunächst liegenden Atome Zinkvitriol Sauerstoff und Säure aufnimmt, nimmt das mittelst der Durcheinanderschiebung am Ende der Reihe auftretende Zinkatom wieder Sauerstoff und Säure aus der Salpetersäure auf; es ist also eine indirecte Einwirkung der Salpetersäure auf das Zink, durch den Zinkvitriol vermittelt]. Die Wirkung der Kette bleibt 3 Stunden lang ganz gleich; am Zink entwickelt sich kein Gas und meistens auch nicht am Platin, weil das Stickoxyd in der Salpetersäure gelöst bleibt und sie grün färbt. Eine einfache Kette zersetzt das Wasser schwach, die Verbindung von 2 Ketten aber heftig. Pfaff.

Besonders wirksam bei diesem Apparat ist Kochsalzlösung statt verdünnter Schwefelsäure. Wenn man neben verdünnter Schwefelsäure eine schwächere Salpetersäure von 1,19 spec. Gewicht anwendet, so entwickelt sich aus der Salpetersäure häufig viel Gas, und dann ist der Strom viel schwächer. Poggendorff.

Bereitet man durch heftiges Glühen eines Gemenges von gepulverten Steinkohlen und Kooken eine feste Kohle, bildet hieraus eine Zelle, die man mit Quarzsand und concentrirter Salpetersäure füllt, und bringt sie in ein Gefäfs, welches verdünnte Schwefelsäure mit einer Zinkplatte, 4 Zoll lang, 3 Zoll breit, enthält, so zeigen sich beim Schliefsen der Kette lebhafte Funken, feiner Platindrath glüht, Eisendrath Nr. 8 verbrennt und Salzsäure, Iodkalium, Bleisalze und Silbersalze werden durch den Strom zersetzt. Bunsen (*Ann. Pharm.* 38, 311). [Die durch

die Pooren der Kohle dringende Salpetersäure überzieht sie wohl auch äufserlich].

Kupfer, verdünnte Schwefelsäure, Salpetersäure, Platin gibt einen fast halb so starken Strom, wie Zink statt Kupfer. POGGENDORFF (*Pogg.* 54, 358).

Hält ein irdener Pfeifenkopf Salpetersäure und taucht er in ein mit Salzsäure gefülltes Gefäfs, so lösen sich 2 in diese gebrachte Goldblättchen nicht auf. Verbindet man aber das eine mit einem Platindrath, welcher mit dem andern Ende in die Salpetersäure taucht, so wird dieses Goldblättchen gelöst, das andere nicht. GROVE [Das verbundene Gold nimmt aus der Salsäure Chlor auf, während ihr Wasserstoff mittelst der galvanischen Durcheinanderschiebung an den Sauerstoff der Salpetersäure tritt].

Das negative Metall ist mit arseniger Säure oder arseniksaurem Kali in Berührung. — Hält Röhre a (*App.* 7) wässrige arsenige Säure nebst einem Kupferdrath und Gefäfs b Salmiaklösung mit Zink, so zeigt sich am Kupfer in 5 Stunden ein schwarzer Anflug von Arsenik, der, dann, von einem Puncte ausgehend, glänzend und stahlgrau wird. — Ist der arsenigen Säure Salzsäure beigemischt, so bedeckt sich das Kupfer an der Gränze von Flüssigkeit und Luft mit weifsem metallischen Arsenik. — Hält die Lösung der arsenigen Säure etwas concentrirte Salpetersäure, so setzt sich weifses metallisches Arsenik vorzüglich an den aus der Flüssigkeit herrausragenden Theil des Kupferdrathes an, wohl erst aus dem verflüchtigten Wasserstoffgase niedergeschlagen. SIMON (*N. Tr.* 22, 1, 14).

Hält die Röhre a (*App.* 7) wässriges arseniksaures Kali mit einem Platindrath und Gefäfs b Salmiaklösung mit Zink, so setzt sich auf das Platin und die Blase nur 0,31 des vorhandenen Arseniks; das übrige Arsenik verflüchtigt sich als Arsenik-Wasserstoffgas. BUCHNER (*Repert.* 21, 14).

Die das negative Metall berührende Flüssigkeit ist die Lösung eines schweren Metallsalzes. — Die Kette: Zink, verdünnte Schwefelsäure, Kupfervitriol, Kupfer (oder Platin) liefert, wie DANIELL zeigte, einen sehr reichlichen und, wenn man im Verhältnisse, als die Kupfervitriollösung durch Absatz von metallischem Kupfer an das Kupfer oder Platin geschwächt ist, frischen Kupfervitriol hinzufügt, einen gleichmäfsig anhaltenden Strom. [Das Zink nimmt den Sauerstoff des Wassers auf, dessen Wasserstoff gelangt mittelst der Durcheinanderschiebung an das Kupferoxyd, nimmt dessen Sauerstoff auf, während am negativen Metalle das Kupfer abgeschieden wird. Also hat das Zink nicht mehr die gröfsere Affinität des Wasserstoffes zum Sauerstoff, sondern die viel schwächere des Kupfers zum Sauerstoff zu überwinden; die Auflösung des Zinks wird beschleunigt und hiermit der el. Strom vermehrt. Befände sich Zink mit Platin in der Kupfervitriollösung, so würde es sich durch zugleich eintretende rein chemische Wirkung mit Kupfer bedecken, welches eine örtliche galvanisch chemische Wirkung (S. 303, i, 4) veranlassen und damit den Strom sehr schwächen würde].

Diese Kette liefert jedoch lange nicht so viel El., wie die mit concentrirter Salpetersäure (S. 345), [weil die Affinität des Kupfers zum Sauerstoff noch gröfser ist, als die des Stickoxyds]. Bei gleicher Oberfläche der Metallplatten liefert Zink, verdünnte Schwefelsäure, concentrirte Salpetersäure, Platin in gleicher Zeit 17 mal mehr El., als Zink, verdünnte Schwefelsäure, Kupfervitriol, Kupfer. JACOBI. — (Auch eine Auflösung von Chlorplatin in Wasser statt der concentrirten Salpetersäure gibt einen Strom, der nur $\frac{2}{3}$ von dem mit Salpetersäure erzeugten beträgt. POGGENDORFF).

Ist die Kette von Zink, Schwefelsäure, Kupfervitriol, Kupfer geschlossen, so löst sich in derselben Zeit 10 mal so viel Zink, als wenn sie geöffnet ist. MATTEUCCI. — Verliert in einer solchen Kette eine

amalgamirte Zinkplatte in ½ Stunde 6 Gran an Gewicht, wenn die Oberfläche der Kupferplatte gleich grofs ist, so beträgt der Gewichtsverlust bei 2facher Oberfläche des Kupfers 7, bei 4facher 9, bei 8facher 13,3, bei 16facher 11,5 und bei 20facher 10 Gran; also bei 8facher Oberfläche des Kupfers die gröfste Wirkung. BINKS.

Auch Zink, Salmiaklösung, Kupfervitriollösung, Kupfer giebt eine sehr starke und anhaltende Wirkung. MULLINS. — *JACOBI's Kammersäule:* Ein breites niedriges cylindrisches Gefäfs von Kupfer, Kupfervitriollösung haltend, die durch Krystalle von Kupfervitriol, die sich zur Seite in einem Siebe befinden, fortwährend der Sättigung nahe gehalten wird. In dieses Gefäfs taucht ein etwas engerer hölzerner Reif, unten mit Blase überzogen, mit verdünnter Salmiaklösung gefüllt und eine runde Zinkscheibe haltend.

Schichtet man über salpetersaures Kupferoxyd behutsam salpetersaures Silberoxyd, und taucht einen Kupferstab blofs in letzteres, so entsteht zuerst ein Silberbaum; sobald aber dieser bis an die Kupferlösung fortgewachsen ist, setzt sich an ihm metallisches Kupfer ab. GROTTHUSS.

Hält die mit Blase zugebundene Röhre (*App.* 7) Bleiessig mit Platin, und das äufsere Gefäfs b Salzsäure (oder schwefelsaures Natron, H. ROSE) mit Zink, so entsteht am Platin ein Bleibaum; enthält a, statt Bleiessig, salpetersaures Silberoxyd, so bedeckt sich das Platin mit Silber. SINGER. — Wendet man statt der Salzsäure Kochsalzlösung an, so erfolgt auch hier nach H. ROSE der Absatz des Silbers aufs Platin, nach PFAFF jedoch erst bei Zusatz von etwas Salzsäure zum Kochsalz, augenblicklich und rasch zunehmend. Nach der Fällung des Silbers sammelt sich in 3 Wochen in a kohlensaures Natron, und die in b tauchende Fläche der Blase bedeckt sich mit einer dichten Schicht von Chlorsilber. Setzt man das Zink mit dem Platin nicht in metallische Verbindung, so zeigt sich in 14 Tagen weder Reduction von Silber, noch Fällung von Chlorsilber. PFAFF. — Hält a salpetersaures Silber nebst Graphit, b Kochsalzlösung nebst kupferfreiem Silber, so setzt sich am Graphit Silber in glänzenden Blättchen ab, doch hört die Wirkung bald auf. PFAFF. — [Das Silber hat gröfsere Affinität zum Chlor, als zum Sauerstoff; der Silberdrath nimmt daher aus dem Chlornatrium Chlor auf und scheidet mittelst der Durcheinanderschiebung Silber aus dem salpetersauren Silberoxyd am Graphit ab; sobald sich das Silber mit Chlorsilber überzogen hat, hört die Wirkung auf].

Hält der Schenkel der U-Röhre (*App.* 4) verdünnte Salpetersäure mit Zink, der Schenkel b salpetersaures Zinkoxyd mit Kupfer, so setzt sich Zink ans Kupfer. OHM. [Ich erhielt keine Zinkreduction].

Befindet sich Zink in gesättigter Lösung von Zinkvitriol, und Kupfer in gesättigter Lösung von salpetersaurem Kupfer, so entsteht ein etwas stärkerer Strom, als wenn beide Metalle in verdünnte Säure tauchen. Zusatz von Salpetersäure zum salpetersauren Kupferoxyd vermehrt die Ablenkung der Nadel nicht weiter. — Halten beide Gefäfse Zinkvitriollösung oder verdünnte Schwefelsäure, so nimmt die Ablenkung sehr zu, wenn man der Flüssigkeit, in welche das Kupfer taucht, ein wenig Salpetersäure oder salpetersaures Kupferoxyd zufügt, während Salpetersäure, der Flüssigkeit zugefügt, in welche das Zink taucht, die Ablenkung vermindert. BECQUEREL.

Sind die Röhren a, b (*App.* 8) unten mit Thon verschlossen, hält Röhre a der Luft ausgesetzt gewesenes Hydrothion-Kali mit Antimon, b salpetersaures Kupferoxyd mit Kupfer und tauchen sie in eine leitende wässrige Flüssigkeit, so bedeckt sich bei der Verbindung der beiden Metalle das Kupfer mit Kupfer, während sich ans Antimon und an die Wände der Röhre a erst ein braunrothes Pulver, dann rothe Oktaeder und Blättchen (die BECQUEREL für krystallisirten Kermes hält) absetzen. — Vertritt Zinn die Stelle des Antimons, so entstehen am Zinn kleine

metallglänzende weiſse Würfel von Schwefelzinn. — Mit Eisen erhält man, wenn der Luftzutritt zur Röhre a völlig abgehalten wird, bisweilen kleine gelbe Würfel von Schwefelkies. Becquerel.

Hält das Gefäſs b (*App.* 7) jedesmal Salmiaklösung und Zink, und die mit Blase zugebundene Röhre a einen Kupferdrath mit einer schweren Metallösung, so zeigen sich, je nach der Natur der letztern, folgende Erscheinungen: Verdünntes salpetersaures Wismuthoxyd: Nach 2 Stunden am Kupfer schwarzer Ueberzug, der sich vermehrt und flockig wird. — Schwefelsaures, salpetersaures oder essigsaures Zinkoxyd: Am Kupfer entwickelt sich ein wenig Wasserstoffgas, aber Zink setzt sich nicht ab. — Einfach-Chlorzinn in Weingeist gelöst: Nach einigen Stunden körniges und nadelförmiges Zinn am Kupfer. — Verdünnter Bleiessig: In kurzer Zeit Bleibaum am Kupfer. — Lösung von 1 Th. Eisenvitriol in 8 Th. Wasser: Am Kupfer entwickelt sich Wasserstoffgas und entsteht in einigen Stunden ein grüner, in einigen Tagen stark zunehmender Ueberzug; dieser besteht zu äuſserst aus Eisenoxydulhydrat, darunter befindet sich Eisenoxydul (Oxydoxydul?), und hierunter eine dünne Schicht metallisches Eisen. — Essigsaures Kupferoxyd: Auf den Kupferdrath setzt sich das gelöste Kupfer krystallisch ab. — Auflösung von 1 Th. Einfach-Chlor-Quecksilber in 24 Th. Wasser: Das Kupfer überzieht sich rasch, zuerst weiſs von Calomel, dann grau von Quecksilber; den folgenden Tag entstehen schwarze Vegetationen von Quecksilberoxydul. — Auflösung von 1 Th. salpetersaurem Silberoxyd in 8 Th. Wasser: Sogleich entsteht ein glänzender Silberbaum auf dem Kupfer; an der Blase viel Silberoxyd mit schwarzem Hyperoxyd. — Auflösung von 1 Th. Chlorgold in 30 Wasser: Auf dem Kupfer sogleich schwarzer Ueberzug, der bald bräunlich und flockig wird und sich rasch vermehrt. — Salzsaures Platinoxyd: Das Kupfer bedeckt sich in 2 Stunden mit glänzend weiſsem Platin, von welchem sich später Blättchen ablösen. Simon.

Hält die Röhre a (*App.* 7) verdünnte Schwefelsäure mit Zink, und das Gefäſs b ein Metallsalz nebst einem Stück von leichtflüssigem Metallgemisch, so liefert Bleizucker graue Bleikrystalle, die von dem Stück aus 3 Zoll hoch bis an die Blase wachsen und sie mit einem Netz von Blei überziehn; — salpetersaures Silberoxyd verhält sich ähnlich und die Krystalle des Silbers wachsen so lange fort, bis sie mit dem Zink in Berührung gekommen sind. Solly (*Phil. Mag. J.* 16, 312).

Hält eine mit einer Blase zugebundene Röhre verdünnte Säure und ein die Blase berührendes Zinkstück und taucht man sie in eine Metalllösung, so setzt sich zuerst auf rein chemische Weise das Metall derselben am Zink ab, pflanzt sich aber dann galvanisch durch die Blase fort, und so entsteht dieselbe einfache Kette von 2 Metallen und 2 Flüssigkeiten. — Auf diese Weise entstehen nach Wach besonders feste Metallvegetationen: bei saurem salzsauren Antimonoxyd: feste Masse mit einzelnen Erhöhungen; — bei verdünntem sauren salpetersauren Wismuthoxyd: feste halbkugelige Gestalten; — bei saurem salzsauren Zinnoxydul: zinnweiſse zarte Verzweigungen; — bei der Lösung von 1 Th. Chlorplatin in 8 Th. Wasser: feste, spieſsige stahlgraue Vegetationen. — Hält die Röhre statt Zink Quecksilber und das äuſsere Gefäſs salpetersaures Silberoxyd, so erhält man, oft zu 6seitigen Säulen verlängerte, Rhomboidaldodekaeder von Silberamalgam. Wach.

Auch wenn eine unten zugeschmolzene Röhre, die einen Sprung hat, und Salmiaklösung nebst Zink enthält, in eine Lösung von Kupfervitriol nebst Kupfer getaucht wird, so reducirt sich an diesem Kupfer, doch sehr langsam. Wach.

Befindet sich Zink oder Eisen in unmittelbarer Berührung mit Kupferlösung, so wird lockeres Kupfer gefällt. Sind sie mit einer Schicht Blase umgeben, so ist der Niederschlag noch locker, bei 2 Schichten fester, und bei 3 Schichten sehr fest, knospig und zweigig. [Das sich zuerst am Zink oder Eisen absetzende Kupfer pflanzt sich galvanisch durch die Blasenschichten bis in die Kupferlösung fort, es wirken nun

2 Metalle auf 2 Flüssigkeiten, die Kupferlösung und die Feuchtigkeit der Blase]. Eben so erhält man festes Kupfer, wenn ein Eisenstück in der mit Wasser gefüllten Röhre a (*App.* 7) die Blase, womit die Röhre zugebunden ist, berührt, und die Röhre in Kupfervitriollösung getaucht wird. Schon in 2 Stunden setzt sich Kupfer aufserhalb der Blase an, und in 14 Tagen erhält man einen Kuchen mit kleinen quadratischen Flächen oder rundlichen Erhöhungen, von 8,695 spec. Gew., unter dem Hammer fast ganz streckbar. Bei Zink statt Eisen erhält man in 1 Monat 2 Zoll lange Verzweigungen. — Taucht ein Zinkdrath in a und ein Kupferdrath in b, so überzieht sich dieser, wenn er tief eintaucht, mit glänzend krystallischem, warzigem und knospigem Kupfer; auch entstehen rothe und gelbrothe Oktaeder von Kupfer; letztere entstehen, wenn die Kupferlösung keine freie Säure hält, und halten Zink beigemischt. Taucht der Kupferdrath nur wenig ein, so bedeckt er sich mit losen Dendriten. Auch wenn die Röhre a, statt mit einer Blase, mit Hollundermark, sehr dünnem Kork oder sehr dünnem Dachschiefer verschlossen ist, entsteht aufserhalb der Scheidewände festes Kupfer, jedoch bei den 2 zuletzt genannten viel langsamer. Wach.

Auch Silber, Gold und Platin lassen sich nach Wach's Methode fest erhalten, Silber am besten durch Zink; Gold und Platin durch Eisen. Das Silber scheidet sich theils dendritisch, theils in festen Blechen, tafelartig ab, das Gold und Platin warzenförmig. Göbel (*Schw.* 60, 414).

Hält die mit feuchter Blase zugebundene Röhre keine Flüssigkeit, sondern blofs Zink, so setzt sich beim Eintauchen derselben in Kadmiumlösung an der Blase graues moosförmiges Kadmium ab; in salzsaurem Zinnoxydul zolllange rectanguläre Nadeln; in Bleizuckerlösung eine zusammenhängende Platte aus 4 seitigen Tafeln bestehend; in Kupfervitriollösung festes dehnbares und warzenförmiges Kupfer; in salpetersaurem Silberoxyd würfel- und moos-förmiges Silber; in salzsaurem Goldoxyd nicht krystallische Haut auf der äufsern Fläche der Blase. — In salzsaurer arseniger Säure setzt sich kein Arsenik an die Blase, aber an die innern Wandungen der Röhre; in salzsaurem Eisenoxydul keine Reduction. — Hält die Röhre statt Zink Quecksilber, und taucht sie in salpetersaure Silberlösung, so entstehen verlängerte Rhomboidaldodekaeder; hierbei steigt jedesmal durch Endosmose die äufsere Flüssigkeit in die Röhre, weil die sich bildende Zinklösung immer concentrirter wird. Elsner (*J. pr. Chem.* 22, 339).

2 Metalle und 3 Flüssigkeiten

Die 2 mit einander verbundenen Metalle tauchen in 2 Flüssigkeiten, welche durch eine dritte mit einander verbunden sind. Hierzu dient (*App.* 2), wenn der Drath oder der Heber h die dritte Flüssigkeit enthält; (*App.* 4), wenn die dritte Flüssigkeit als die schwerste den untern Theil der U-röhre ausfüllt; (*App.* 7), wenn die Röhre a unten mit Thon verschlossen und dieser mit der dritten Flüssigkeit getränkt ist; (*App.* 8), wo die 2, unten mit Blase oder Thon verschlossenen Röhren a, b in die Flüssigkeit des Gefäfses c tauchen. Häufig spielt hierbei die dritte Flüssigkeit keine besondere Rolle, sondern dient nur dazu, die Durcheinanderschiebung der Atome von der ersten zur dritten Flüssigkeit und umgekehrt durch sich fortzupflanzen. Hier sind nur solche Fälle aufgeführt, wo einer oder mehrere ihrer Bestandtheile das Auftreten eigenthümlicher Producte in der ersten oder dritten Flüssigkeit veranlassen.

Ist die Röhre (*App.* 7) mit Thon verschlossen, der mit Salpeterlösung getränkt ist, und hält sie Weingeist mit einem Bleidrath, während ein damit verbundener Kupferdrath in die Kupfervitriollösung des Gefäfses b taucht, so reducirt sich am Kupferdrath Kupfer und das Blei bedeckt sich mit salpetersaurem Blei, weil die Schwefelsäure des Kupfervitriols aus dem Salpeter im Thon Salpetersäure frei macht, die nebst Sauerstoff zum Blei wandert. Becquerel.

Hält die Schale a (*App.* 2) eine Auflösung von Schwefelkohlenstoff-Schwefelkalium in Weingeist, Schale b Kupfervitriollösung, sind beide Schalen durch einen mit Salpeterlösung gefüllten Heber verbunden, und taucht in a Blei, in b Kupfer, so setzt sich an letzteres reducirtes Kupfer, und die sich gegen das Blei bewegende Salpetersäure bewirkt durch oxydirende Wirkung auf das Schwefelkohlenstoff-Schwefelkalium, dass sich zweifach kohlensaures Kali und nadelförmiges kohlensaures Bleioxyd nebst Rhombenoktaedern von Schwefel in die Schale a und ans Blei absetzen. BECQUEREL.

4. *Ein Metall und zwei Flüssigkeiten. BUCHOLZ'sche Kette.*

Taucht einerlei Metall in einem Stück oder in 2, metallisch mit einander verbundenen, Stücken, in 2 verschiedene Flüssigkeiten, die sich unmittelbar oder mittelst eines porosen Zwischenkörpers berühren, so nimmt häufig der Theil des Metalls, welcher sich in der einen Flüssigkeit befindet, einen oder mehrere elektronegativere Bestandtheile dieser Flüssigkeit auf, während sich an den in der andern Flüssigkeit befindlichen Theil desselben Metalls einer oder mehrere elektropositivere Bestandtheile derselben ablagern. Hierbei entsteht wieder ein elektrischer Strom, und zwar geht + El. von dem letzteren Theil des Metalls unmittelbar zum ersteren, oder, wenn man will, von dem ersteren durch die Flüssigkeit zum letzteren; kurz der Theil des Metalls, welcher sich mit elektronegativen Bestandtheilen der Flüssigkeit vereinigt, ist nach gewöhnlichem Sprachgebrauch positiv gegen den andern.

Dieser Fall ist daher verschieden von dem oben (S. 290 - 297) beschriebenen, in welchem das in die 2 Flüssigkeiten tauchende Metall keine chemische Aenderung erleidet, sondern blofs die 2 Ell. wieder zusammenleitet, welche sich bei der Verbindung der 2 Flüssigkeiten entwickeln.

[Ein Metall kann geneigter sein, aus der einen, als aus der andern Flüssigkeit elektronegative Bestandtheile aufzunehmen; z. B. ist es geneigter, sich in einer sauren oder alkalischen Flüssigkeit zu oxydiren, wo die prädisponirende Affinität der Säure oder des Alkalis zum Metalloxyd mitwirkt, als in einer neutralen. Sobald es dieses thut, wird — El. in ihm frei; diese geht dann in den Theil des Metalls, welcher sich in der andern Flüssigkeit befindet, und tritt an den elektropositiven Bestandtheil derselben, welcher daselbst mittelst der Durcheinanderschiebung der Atome frei geworden ist. (S. 302, f). Doch kommt bei den verschiedenen auf das Metall einwirkenden Flüssigkeiten ihre verschieden grofse Neigung rein chemische oder galvanisch chemische Wirkung zu erregen, in Betracht. Der el. Strom, welcher aus der Verbindung der 2 Flüssigkeiten entsteht, und meistens die entgegengesetzte Richtung hat, kommt wegen seiner geringeren Quantität wohl nur in einigen Fällen in Anschlag].

Bei diesen Versuchen schichtet man entweder, wie es BUCHOLZ that, die 2 Flüssigkeiten in einem Gefäfse behutsam über einander, und senkt einen Metallstab so ein, dass er sich in beiden Schichten befindet, oder man bedient sich der Apparate 2, 3, 4, 5, 6, 7 oder 8, indem man entweder in die 2 Flüssigkeiten die 2 Enden eines einfachen Metallbogens, oder, um den el. Strom wahrzunehmen, 2 mittelst des Galv. vereinigte Stücke desselben Metalls eintaucht.

Säure und Wasser. Erbaut man eine Säule in der Ordnung: Pappscheibe mit Wasser getränkt, Zinkscheibe (oder Scheibe von Zinn, Holzkohle), Pappscheibe mit verdünnter Salpetersäure getränkt, Pappscheibe mit Wasser getränkt, Zinkscheibe u. s. w., so geht + El. von der ersten Scheibe mit Wasser durchs Galv. zu der letzten Scheibe mit Salpetersäure. — Bei einer Säule, auf ähnliche Weise aus Wasser, einem Metall (am besten Blei, Kupfer oder Silber) und Hydrothion-Wasser erbaut, geht der Strom umgekehrt. H. Davy.

Halten beide Abtheilungen (*App.* 3) Wasser, so erzeugt hineingesenktes Zink, Eisen oder Kupfer keinen Strom; fügt man aber zum Wasser der einen Abtheilung etwas Schwefel-, Salz- oder Salpeter-Säure, so wird das hierin eintauchende Metall positiv (d. h. + El. geht von dem ins Wasser tauchenden Metall durchs Galv. zu dem in die Säure tauchenden). Untersalpetersäure wirkt umgekehrt. Ritchie (*N. Ed. J. of Sc.* 2, 150). — Hält Schale a (*App.* 2) Wasser, Schale b Salpetersäure und Heber h Kochsalzlösung, und taucht in beide Schalen Kupfer, so ist das Kupfer in der Salpetersäure positiv. Becquerel. [Diese Angaben von Ritchie und Becquerel widersprechen in Bezug auf Salpetersäure der von Davy; vielleicht verschiedene Concentration; bei dem von Davy beobachteten Erfolg kommt (S. 303, i 6) in Betracht.

Dieselbe Säure, verschieden concentrirt. Hält Schenkel a der U-Röhre (*App.* 4) concentrirte und b verdünnte Schwefelsäure, so ist das in die verdünnte Säure getauchte Zinn positiv gegen das andere. Faraday. — Hält der Schenkel a (*App.* 5) ein Gemisch aus 49 Th. Vitriolöl und 9 Th. Wasser, und b Wasser, welches durch Umrühren der Berührungsfläche etwas Säure aufgenommen hat, dann abgekühlt ist, so zeigt sich Eisen stark und Kupfer schwach positiv in dem säurehaltigen Wasser, dagegen Zinn und Blei positiv in der stärkeren Säure; Zink, Kadmium und Silber geben keinen Strom. Faraday. — Verfährt man eben so mit höchst concentrirter Salzsäure und mit Wasser, so zeigt sich das Zink, Kadmium, Zinn, Blei, Kupfer und Silber in dem säurehaltigen Wasser positiv und Eisen erst negativ, dann bleibend positiv. Faraday.

Das in verdünnte Salpetersäure (*App.* 5) eingetauchte Zink, Kadmium, Zinn, Blei, Eisen, Kupfer und Silber ist stark positiv gegen das in concentrirte Säure eingetauchte. Beim Silber ist jedoch die Richtung veränderlich, der Strom kehrt sich oft plötzlich um, und nimmt dann wieder die alte Richtung an. Faraday.

1 sei Vitriolöl, $\frac{1}{3}$ ein Gemisch von 1 Maafs Vitriolöl und 2 Maafs Wasser; $\frac{1}{21}$ ein Gemisch von 1 Maafs Vitriolöl und 20 Maafs Wasser: Zinn in 1 ist positiv gegen Zinn in $\frac{1}{3}$ oder $\frac{1}{21}$ und Zinn in $\frac{1}{3}$ ist positiv gegen Zinn in $\frac{1}{21}$. — Blei oder Kupfer in $\frac{1}{3}$ ist negativ gegen Blei in 1 oder $\frac{1}{21}$. — Eisen in 1 ist negativ gegen Eisen in $\frac{1}{3}$ oder $\frac{1}{21}$, und Eisen in $\frac{1}{3}$ ist negativ gegen Eisen in $\frac{1}{21}$. Faraday.

1 sei concentrirte Salpetersäure; $\frac{1}{2}$ ein Gemisch von 1 Maafs derselben mit 1 Maafs Wasser; $\frac{1}{4}$ mit 3 Maafs Wasser; $\frac{1}{21}$ mit 20 Maafs Wasser: Blei in $\frac{1}{4}$ ist positiv gegen Blei in 1 oder $\frac{1}{2}$, und Blei in $\frac{1}{2}$ ist positiv gegen Blei in 1. — Kupfer in $\frac{1}{4}$ ist positiv gegen Kupfer in 1 oder $\frac{1}{21}$; Kupfer in $\frac{1}{2}$ ist positiv gegen Kupfer in 1 und negativ gegen Kupfer in $\frac{1}{21}$. Faraday.

Zweierlei Säuren. Hält der eine Schenkel der gebogenen Röhre (*App.* 5) Vitriolöl, der andere concentrirte Salpetersäure, so ist das Zink im Vitriolöl positiv, aber bei längerem Geschlossensein der Kette wird es bisweilen negativ [Durch Bedeckung mit Zinkvitriol?]. — Auch Eisen, Kupfer und Silber sind in Vitriolöl positiv, in Salpetersäure negativ, Eisen am stärksten, Silber am schwächsten. Dennoch werden Zink, Kupfer und Silber in der Salpetersäure am stärksten angegriffen; wiewohl daher hier mehr El. frei werden sollte, so gleicht sich diese doch direct am Metall aus, weil der Uebergang der + El. aus dem Vi-

triolöl in das andere Metallstück schwierig ist. DELARIVE [Die Salpetersäure hat am meisten Neigung zur rein chemischen Wirkung (S. 303, i, 6)].

Alkali und Wasser. Erbaut man eine Säule in der Ordnung: Pappscheibe mit Wasser getränkt, Holzkohle, Pappscheibe mit Natronlauge getränkt u. s. f., so geht die + El. von der letzten Natronscheibe durchs Galv. zur ersten Wasserscheibe. Eben so, wenn man schichtet: Wasserscheibe, Zinkscheibe, Wasserscheibe, auf der dem vorhergehenden Zink zugekehrten Seite mit Kalkhydrat bestreut, Zinkscheibe u. s. f. H. DAVY.

Alkali von verschiedener Concentration. Zink, Kadmium, Zinn und Blei ist stark, Kupfer ziemlich, Eisen schwach positiv in concentrirtem Kali gegen dasselbe Metall in verdünntem. H. DAVY, FARADAY.

Kali und Hydrothion-Kali. Zink ist in Kali positiv gegen Zink in Hydrothion-Kali. Silber und Palladium sind negativ, bei Kupfer ist fast Gleichgewicht. H. DAVY.

Säure und Alkali. Zink, Zinn, Blei oder Kupfer ist in starkem Kali (*App.* 3) positiv gegen dasselbe Metall in verdünnter Schwefelsäure; hierbei bedeckt sich sogar das Blei, Zinn oder amalgamirte Zink in der Schwefelsäure mit Wasserstoffgasblasen, welche nicht von der rein chemischen Wirkung der Säure, sondern von der galvanisch chemischen des Kalis herrühren, da ihre Entwicklung beim Oeffnen der Kette aufhört. FARADAY. — Bei Kali einerseits und bei Salpeter-, Schwefel- oder Salz-Säure andererseits zeigt sich Zink stärker, Eisen und Kupfer schwächer positiv im Kali. Bei verdünnter Schwefelsäure ist der Strom stärker, als bei concentrirter. GROVE.

Wasser und Kochsalzlösung. Kupfer in Kochsalzlösung ist positiv gegen Kupfer in Wasser. H. DAVY.

Säuren und salzsaurer Kalk. Zink und Kupfer in salzsaurem Kalk (*App.* 5) sind positiv gegen dasselbe Metall in verdünnter Salpetersäure. DELARIVE.

Schwere Metallsalze und Wasser. Schichtet man über wässriges salzsaures Zinkoxyd reines Wasser, so setzt sich an dem untern Theile des eingetauchten Zinkstabes Zink an. — Schichtet man Wasser über eine concentrirte Lösung von salzsaurem Zinnoxydul, die etwas freie Säure hält, und taucht einen Zinnstab ein, so löst sich von diesem in der untern Flüssigkeit Zinn auf, während sich da, wo sich Zinnlösung und Wasser berühren, krystallisches Zinn an den Zinnstab absetzt. BUCHOLZ. — Enthält dagegen die Zinnlösung keine freie Säure, so löst sich an der Gränze zwischen Lösung und Wasser etwas Zinn auf, während am untern Theile des Stabes Zinn reducirt wird. RITTER (*A. Gehl.* 1,427). — Taucht man auf dieselbe Weise einen Bleistab in wässriges salpetersaures Bleioxyd und Wasser, so wird er oben zerfressen und unten mit Blei bedeckt. — Eben so ein Kupferstab in über einander geschichtetem gesättigten salpetersauren Kupferoxyd und Wasser, besonders stark, wenn dem Wasser etwas Salpetersäure zugefügt ist. (Ist das Wasser möglichst unvermischt geblieben, so zeigt sich keine Wirkung, aber sogleich, wenn es etwas salpetersaures Kupferoxyd oder Salpetersäure beigemischt enthält. GM.) — In allen diesen und den noch zu beschreibenden, von BUCHOLZ beobachteten, Fällen zeigt sich am Metallstabe zwischen dem Orte, wo er aufgelöst wird, und dem, wo sich Metall auf ihm niedersetzt, eine kleine Strecke, wo er unverändert erscheint. BUCHOLZ (*A. Gehl.* 3,324 u. 424; *N. Gehl.* 5,127). — Taucht ein Silberstift in Wasser und wässriges salpetersaures Silberoxyd, so wird er im Wasser bräunlich angefressen, während sich unten aus der Silberlösung Silber an ihn absetzt. GROTTHUSS. — Tauchen 2 Stücke Zink, Eisen oder Mangan in Wasser und in die wässrige Lösung ihres schwefelsauren Salzes, so ist das in diese Lösung tauchende Stück positiv und oxydirt sich. BECQUEREL.

Schwere Metallsalze und Säuren. Verdünnte Salpetersäure, über wässriges salpetersaures Bleioxyd, oder verdünnte Essigsäure, über wässrigen Bleizucker geschichtet; ein hineingetauchter Bleistab setzt unten metallisches Blei an, und wird oben zerfressen. — Eben so ein Kupferstab in verdünnter Salpetersäure und wässrigem salpetersauren Kupferoxyd, oder in verdünnter Schwefelsäure und wässrigem Kupfervitriol. Desgl. ein Silberstab in Wasser, welches wenig Salpetersäure enthält, und in wässrigem neutralen salpetersauren Silberoxyd; in allen diesen Fällen wird das Metall in der Säure zerfressen und in der Metalllösung mit reducirtem Metall bedeckt. BUCHOLZ. — In der mit verdünnter Salpetersäure übergossenen concentrirten Kupfervitriollösung bedeckt sich der Kupferstab mit kleinen metallischen Oktaedern. ELSNER.

Schwere Metallsalze und Ammoniak. Besteht die untere Schicht aus Kupfervitriol, in Schwefelsäure haltendem Wasser gelöst, die obere aus Ammoniak, so zeigt sich der Kupferdrath in 12 Stunden im Ammoniak mit Kupferkrystallen bedeckt, und in der Kupferlösung zerfressen. BERZELIUS (*Lehrbuch*).

Schwere Metallsalze und Schwefelkohlenstoff. — Schichtet man in einer unten zugeschmolzenen Glasröhre wässriges salpetersaures Kupferoxyd über Schwefelkohlenstoff, und senkt in die Flüssigkeiten eine Kupferplatte, so bilden sich an ihrem oberen Theile Krystalle von Kupferoxydul und an die Röhre setzt sich Kohlenstoff (Schwefelkupfer? GM.) in dünnen metallglänzenden Blättchen ab. BECQUEREL.

Schwere Metallsalze und Alkalisalze. Hält Schale a (*App.* 2) Kochsalz und Schale b Zinkvitriol, so ist das in letztere tauchende Zink positiv; eben so Eisen, in Kochsalz und Eisenvitriol tauchend. — Aber Kupfer, in salpetersaures Kupferoxyd tauchend, ist negativ gegen Kupfer in Kochsalz, und eben so Blei in salpetersaurem Bleioxyd und Kochsalz [bei Salpetersäure und salpetersauren schweren Metallsalzen am meisten Neigung zu rein chemischer Wirkung]. — Hält die U-Röhre (*App.* 4) bei h Amianth, in a wässrigen salzsauren Baryt und in b in Wasser gelöstes Chlorblei, und tauchen in beide Schenkel die Enden eines Bleibogens, so bilden sich am Blei in a [welches also positiv ist] seidenglänzende Krystalle, welche eine Verbindung von Chlorblei und Chlorbaryum zu seyn scheinen. — Hält der Schenkel a Kochsalzlösung mit Kochsalzstücken, der Schenkel b Kupfervitriollösung nebst Kupferoxyd, und tauchen die Enden eines Kupferdraths in die 2 Schenkel, so setzt sich am Kupfer im Kupfervitriol, welches negativ ist, Kupfer ab, die frei gemachte Schwefelsäure löst das Kupferoxyd auf, und das Kupfer in der Kochsalzlösung, welche alkalisch wird [weil die Schwefelsäure nicht übergeht, und weil der Sauerstoff des Kupferoxyds an das Natrium des Kochsalzes tritt und Chlor ans Kupfer sendet], bedeckt sich mit Oktaedern, welche eine Verbindung von Halbchlorkupfer mit Chlornatrium zu seyn scheinen, und letzteres an Wasser abtreten, anfangs wasserhell sind, aber, wenn der Versuch 2—3 Monate dauert, violett, dann smaragdgrün werden, jedoch durchsichtig bleiben. [Einfach-Chlorkupfer-Chlornatrium?] — Wendet man bei diesem Versuch, statt Kochsalz, Salmiak an, und hält man die Luft vom Schenkel a ab, so setzen sich ans Kupfer im Salmiak anfangs farblose, sich dann amethystroth färbende Oktaeder mit abgestumpften Ecken und Kanten, und bisweilen noch über diese 6seitige Säulen. Beide Verbindungen zerfallen durch Wasser, welches Salmiak auszieht. — Salpetersaures Kupferoxyd verhält sich mit Kochsalz und Kupfer wie schwefelsaures. Chlorkalium oder Chlorbarium statt Kochsalz setzt ans Kupfer ähnliche Verbindungen von Chlorkupfer und Chlorkalium oder Chlorbaryum in Tetraedern ab. — Silber in salpetersaurem Silberoxyd und in wässrigem Salmiak, Chlorkalium, Chlornatrium oder Chlorbaryum bedeckt sich ebenfalls in letzteren mit oktaedrischen oder tetraedrischen Verbindungen des Chlorsilbers mit diesen Chlormetallen. — Zinn auf dieselbe

Weise in Kochsalz und Kupfervitriol tauchend, bedeckt sich in ersterem mit Nadeln von Chlor-Zinn-Natrium, und Blei mit Tetraedern von Chlor-Blei-Natrium. BECQUEREL.

Uebergiefst man in einer unten zugeschmolzenen Röhre gepulvertes Bleioxyd mit einer Lösung von Salmiak oder Kochsalz, und senkt einen Bleistab bis ins Oxyd, so setzt sich ans Blei reducirtes Blei ab. — Ist Bleihyperoxyd mit Salmiaklösung übergossen, so bedeckt sich der eingesenkte Bleistab mit Nadeln, aus welchen Wasser Salmiak zieht, also wohl Chlor-Blei-Salmiak. — [Zuerst löst sich Bleioxyd unten in Salmiak oder Kochsalz; somit entstehen 2 Flüssigkeiten; die obere tritt Chlor ans Blei ab, die untere setzt reducirtes Blei ab, wenn Bleioxyd angewendet wurde, oder bei Anwendung des Hyperoxyds entzieht sie diesem Sauerstoff]. — Taucht auf gleiche Weise ein Kupferstab in Kupferoxyd und Salmiaklösung bei abgehaltener Luft, so setzen sich ans Kupfer grofse Krystalle von Halb-Chlor-Kupfer-Salmiak, anfangs farblos, dann sich gelb färbend, von anderer Gestalt, als die (S. 354) erhaltenen. BECQUEREL.

Hält die unten mit Thon verstopfte Röhre (*App.* 8) wässriges Iod-Kalium, Röhre b wässriges salpetersaures Bleioxyd und Schale c irgend eine leitende wässrige Flüssigkeit und tauchen die Enden eines Bleibogens in a und b, so setzen sich an das Blei in a weifse seidenglänzende Nadeln von Iod-Blei-Kalium, die allmälig zersetzt und in Oktaeder von Iodblei verwandelt werden. — Hält a Iod-Kalium oder -Natrium, b Kupfervitriol, so setzt sich an das Blei in b Kupfer ab, und an das Blei in a lange seidenglänzende Nadeln von Iod-Blei-Kalium oder- Natrium, aus welchen Wasser das Iod-Kalium oder-Natrium auszieht. — Kupfer gibt auf diese Weise zuerst weifse Nadeln von Iod-Kupfer-Kalium, dann, nach deren Zersetzung, Oktaeder von Iod-Kupfer. BECQUEREL.

Hält Röhre a (*App.* 8) Hydrothion-Kali, welches durch Aussetzen an die Luft ein wenig zersetzt sein muss, und b salpetersaures Kupferoxyd, so setzt sich auf das Kupfer in a zuerst Schwefel-Kupfer-Kalium in feinen seidenglänzenden Nadeln ab, die sich allmälig in graue metallglänzende Krystalle mit 3seitigen Flächen von Halb-Schwefelkupfer zersetzen. — Ersetzt man das Kupfersalz durch salpetersaures Silberoxyd und den Kupferbogen durch einen Silberbogen, so bedeckt sich das Silber in b mit Silber, und das Silber in a mit schönen Säulen von Schwefel-Silber-Kalium, welche sich allmälig durch die zugeführte Salpetersäure zersetzen, so dass sich schwefelsaures Kali und oktaedrisches Schwefelsilber erzeugt. BECQUEREL.

Ist die mit Thon verstopfte Röhre a (*App.* 7) mit einer Lösung von doppelt kohlensaurem Natron gefüllt, und das Gefäfs b mit einer Lösung von Kupfervitriol, und taucht man einen Kupferbogen in die Flüssigkeiten, so reducirt sich am Kupfer in b Kupfer und es entstehen am Kupfer in a blaugrüne seidenglänzende Nadeln von kohlensaurem Kupferoxyd-Natron. Ersetzt man jetzt das kohlensaure Natron in a durch Wasser, so ist die galvanische Wirkung schwächer; aber die vom Kupfervitriol übergehende Schwefelsäure zersetzt obiges Doppelsalz in schwefelsaures Natron und theils krystallisches theils pulvriges kohlensaures Kupferoxyd. BECQUEREL.

Zweierlei schwere Metallsalze. Hält Schale a (*App.* 2) Zinkvitriol und Schale b salpetersaures Kupferoxyd, so ist Kupfer in a positiv gegen Kupfer in b. Eben so verhalten sich Zink und Blei. BECQUEREL. — Ein Kupferstab, in ein Gefäfs mit Quecksilbersublimatlösung tauchend, auf dessen Boden sich Kupfer befindet [von welchem sich ein Theil löst und so die zweite Flüssigkeit bildet], bedeckt sich mit metallglänzenden Blättern von Chlor-Quecksilber-Kupfer. BECQUEREL.

Einerlei Metallsalz mit verschiedenem Säuregehalt. Halten die Schalen a, b (*App.* 2) dieselbe Lösung von salzsaurem Antimonoxyd, und taucht

in beide ein mit dem Galvanometer verbundener Antimonstab, so tritt Strömung ein, sobald man in die eine Schale etwas Säure bringt, und zwar wird das in die saurere Lösung tauchende Antimon positiv. Eben so mit salzsaurem Wismuthoxyd und Wismuth; mit schwefelsaurem Zinn und Zinn; mit salzsaurem Bleioxyd und Blei; mit salzsaurem Eisen und Eisen; mit salpetersaurem Kupferoxyd und Kupfer. — Aber bei schwefelsaurem Zinkoxyd oder Eisenoxydul wird umgekehrt das Zink oder Eisen in der Säure-reicheren Schale negativ. Becquerel.

Uebergiefst man in einer Glasröhre gepulverte Bleiglätte mit Bleiessig und taucht einen Bleistab in beide, so setzt sich an denselben Bleioxyd in Dodekaedern und Nadeln. — Hält die Röhre gepulvertes Kupferoxyd, eine gesättigte Lösung von salpetersaurem Kupferoxyd und einen Kupferstab, und ist sie gut verschlossen, so setzen sich an den Stab in 10 — 14 Tagen metallglänzende Oktaeder oder Würfel von Kupferoxydul. Hält die Röhre viel Kupferoxyd, so entfärbt sich die Flüssigkeit in $\frac{1}{2}$ Jahr völlig, und hält jetzt salpetersaures Ammoniak; bei weniger Kupferoxyd bleibt die Flüssigkeit gefärbt, und die zuerst erzeugten Krystalle von Kupferoxydul verlieren ihren Glanz und werden salpetersäurehaltig. — Bei Kupferoxyd und wässrigem salzsauren Kupferoxyd setzt sich in der verstopften Röhre unter Entfärbung der Flüssigkeit an den Kupferstab krystallisirtes Halb-Chlorkupfer ab, welches sich an der dem Licht zugekehrten Seite mit haarförmigen Krystallen von Kupferoxydul bedeckt. Becquerel [Was bei diesen Versuchen auf galvanisch chemischer und was auf rein chemischer Wirkung beruht, bleibt noch auszumitteln].

5. *Die 4 Enden von 2 Metallbogen tauchen in 2 getrennte, mit Flüssigkeit gefüllte Gefäfse.*

In diesen Fällen wird die eine Flüssigkeit durch das Metall zersetzt, die andere durch den el. Strom, welcher hierbei erzeugt wird.

A. *Einerlei Flüssigkeit.*

a) 2 Metalle. — In den einen Becher tauchen die Enden beider Metalle, in den andern blofs die des einen.

Zu den folgenden Versuchen bediente sich Faraday des *App.* 19; der in den Becher a tauchende Platindrath o setzt sich durchs Galvanometer fort, und ist durch den Eisendrath y z mit dem Platindrath p verbunden, welcher in den Becher b taucht. Der in a tauchende Eisen-, Nickel- oder Silber-Drath g ist bei x mit dem in b tauchenden Platindrath i verbunden. — Der Strom, welchen das Eisen, Nickel oder Silber mit dem Platin in der Flüssigkeit des Bechers a erregt, hat sich durch die Flüssigkeit des Bechers b fortzusetzen, welche ihn schwächt oder ganz aufhält.

Halten a, b durch Kochen von salpetriger Säure befreite Salpetersäure, so zeigt sich das Eisen schwach positiv (d. h. + El. geht von o über y, z, p, i nach g), aber der Strom ist so schwach, dass er durch den entgegengesetzten Strom, welchen ein mit Salzwasser befeuchtetes und bei x zwischen das Eisen und Platin angebrachtes Papier erregt, bei Weitem überwogen wird. Eben so verhält es sich, wenn das in a tauchende Ende des Eisendrathes durch Glühen an der Luft passiv gemacht ist. Ist die Säure mit 4 Maafsen Wasser verdünnt, so ist der Strom noch schwächer, und in beiden Fällen hat ein entgegengesetzter thermoelektrischer Strom von einem Wismuth-Antimon-Paar die Oberhand.

Halten a, b rauchende Salpetersäure, welche besser leitet, so erregt Eisen einen stärkern Strom, welchen ein entgegengesetzter thermoelektrischer Strom eines Wismuth-Antimon-Paares nur auf die Hälfte verringert.

Halten beide Becher ein Gemisch aus gleichviel Untersalpetersäure und Wasser, so ist sowohl ungeglühtes als geglühtes Eisen anfangs schwach positiv, doch hört der Strom schnell auf. Das ungeglühte Eisen ist in a passiv geworden, aber die Kette leitet einen Thermostrom noch gut (wiewohl lange nicht so gut, wie in Schwefelkalium), und feuchtes Papier bei x zwischen Platin und Eisen erregt einen entgegengesetzten Strom. Ist das in a tauchende Eisen-Ende geglüht, so leitet die unthätig gewordene Kette den Thermostrom vortrefflich. [Das durch Untersalpetersäure passiv gewordene Eisen ist mit dem etwas minder gut leitenden Eisenoxyd, das durch Glühen passiv gemachte mit dem sehr gut leitenden Eisenoxyd-Oxydul bedeckt].

In concentrirtem wässrigen Kali gibt Silber fast keinen Strom; Eisen oder Nickel einen schwachen, bald abnehmenden. Ist die Kalilösung mit 6 Maafs Wasser verdünnt, so gibt Silber keinen Strom, Nickel und Eisen einen schwachen, aber länger anhaltenden. In diesen Fällen erregt mit Salpetersäure befeuchtetes Papier, bei x eingeschoben, einen stärkern entgegengesetzten Strom.

Halten die Becher a, b die gelbe Schwefelkaliumlösung, so zeigt sich das Eisen wegen des anhängenden Eisenoxyds 10 Minuten lang negativ gegen Platin. Hierauf hört aller Strom auf. Dennoch leitet die Kette trefflich und gibt einen Thermostrom, wenn man x, y oder z (wo sich Eisen und Platin berühren) erhitzt, und einen noch stärkern galvanischen, wenn man an einer dieser 3 Berührungsstellen mit Kochsalzlösung oder verdünnter Säure befeuchtetes Papier zwischen die 2 Metalle schiebt. — Der Contact 2 heterogener Metalle bei x (die Wirkungen der Berührung bei y und z würden sich aufheben) erregt also keinen Strom; im Gegentheil die Trennung der beiden Metalle bei x mittelst eines feuchten Leiters. — Wie Platin mit Eisen, verhalten sich in der Schwefelkaliumlösung auch Gold mit Eisen oder Nickel und Palladium mit Eisen oder Nickel; die immer zuerst sich zeigende schwache Ablenkung der Nadel hört bald auf. Nur bei Platin mit Palladium dauert der äufserst schwache Strom länger und das Palladium zeigt sich nach längerer Zeit mit etwas Schwefelpalladium bedeckt. Faraday.

Halten die Becher a, b (*App.* 2) wässriges salpetersaures Silberoxyd, besteht der Bogen g i aus Silber, der Bogen o p bei o aus Zink, bei p aus Silber, so entsteht ein Silberbaum an p und g, und auch [durch rein chemische Wirkung] am Zink, während sich das Silberende i löst. H. Rose.

Halten die Becher a, b (*App.* 29) Salpeterlösung, ist o Zink, p Platin und g i Zink, so ist der Strom bedeutender, als wenn a und b, statt durch den Zinkbogen, durch einen mit Salpeterlösung getränkten Docht verbunden sind. H. Davy. In den Fällen von Faraday kommen 3 Enden des minder oxydirbaren Metalls, des Platins, vor, in dem Falle von Davy 3 Enden des oxydirbareren; s. *Zersetzungen durch den el. Strom, Scheidewände.*

b) 3 Metalle und einerlei Flüssigkeit. — Der eine Metallbogen besteht aus 2 verschiedenen Metallen, der andere aus einem dritten.

Halten die Schalen a, b (*App.* 2) eine Kupferlösung und besteht o aus Zink, p aus Silber, so schlägt sich in dem Falle Kupfer ans Silber nieder, wenn der zweite Metallbogen g i aus einem leichter oxydirbaren Metall, nicht Gold oder Platin besteht. Singer.

Halten die Becher a und b (*App.* 2) eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd, und besteht o aus Zink, p aus Platin, g i aus Silber, so reducirt sich Silber an o, p und g, während das Silberende i gelöst wird. [Das sich oxydirende Zink schickt — El. aus Platin, welche sich mit dem sich daselbst reducirenden Silber vereinigt; das in a durchs

Zink reducirte Silber setzt sich theils durch rein chemische Wirkung aus Zink, theils durch galvanisch chemische an das Silberende g; die — El., welche das am letzten Ende reducirte Silber aufzunehmen hat, erhält es von dem Silber-Ende i, aus dem sie durch seine Verbindung mit Sauerstoff frei wird]. — Wird der Silberbogen g i durch einen Platinbogen ersetzt, so ist die Wirkung langsamer [weil das Platin-Ende i keinen Sauerstoff aufnimmt, und daher keine Durcheinanderschiebung der Atome in b bewirkt]. — Halten die Becher a, b Kupfervitriollösung, und ist g, i Silber, so setzt sich Kupfer aus Zink [durch rein chemische Wirkung], und nach 24 Stunden auch an das Platin und an das Silber-Ende g ab [wobei sich wohl auch Silber bei i löst]. — Besteht der Bogen g, i aus Platin, so überkupfert sich das Platin b erst nach 2 Tagen, umgekehrt ist die Wirkung viel lebhafter, wenn der Bogen g, i aus Zink, Zinn, Blei oder Eisen besteht. PFAFF.

Halten die Becher a, b (*App.* 2) ein Gemisch von 1 Th. Vitriolöl und 100 Th. Wasser, ist o p ein Eisendrath, bei p mit Bleihyperoxyd überzogen und g i ein Platindrath, so entwickelt sich am Platin-Ende g Wasserstoffgas und am Platin-Ende i Sauerstoffgas. SCHÖNBEIN.

Besteht der Metallbogen o p (*App.* 2) aus Platin, taucht dieser aber in a nur mit einer Spitze, dagegen in b mit einer grofsen Fläche, und halten die Schalen a, b Wasser oder ein Gemisch von 1 Th. Vitriolöl und 10 Th. Wasser, oder von 1 Th. Vitriolöl, 5 Kochsalz und 100 Wasser, oder ein Gemisch von Seewasser und Salpetersäure, so zeigt sich dann eine stärkere Ablenkung, wenn der Bogen g i bei i aus Zink besteht und bei g aus Kupfer, als umgekehrt. Aber bei einem Gemisch von 1 bis 18 Th. Vitriolöl auf 1000 Wasser, oder von 1 Th. Salzsäure auf 80 Th. Wasser gibt Zink in a und Kupfer in b die stärkere Ablenkung. Bei 1 Th. Kochsalz auf 10 Wasser ist die Ablenkung auf beide Weisen gleich stark. MARIANINI.

Verschiedenartige Verbindungen mit 3 und 4 Metallen.

Halten die Becher a, b (*App.* 2) säurehaltiges oder reines Wasser, so bewirkt der Strom bei folgenden 3 Combinationen gleiche Ablenkung der Nadel: 1) o Zink, g Platin, p und i Kupfer; — 2) o Zink, p Platin, g und i Kupfer; — 3) o Zink, p Kupfer, g Platin, i Eisen. POGGENDORFF.

Halten die beiden Becher Schwefelsäurehaltiges Wasser, ist o Kadmium, g Eisen, p Platin und i Kupfer, so hat hier der Strom, welchen Kupfer mit Platin erregt, das Uebergewicht über den, welchen Kadmium mit Eisen erregt, während eine einfache Kadmium-Eisen-Kette für sich einen 400 mal stärkeren el. Strom erregt, als eine Kupfer-Platin-Kette. POGGENDORFF [verdient Beachtung].

B. Zweierlei Flüssigkeiten und 2 Metalle.

a) Jeder Metallbogen besteht aus einem Metall.

Man kann diesen Fall als die Combination zweier Ketten von 2 Metallen und 1 Flüssigkeit, oder mit POHL als die Combination zweier Ketten von 1 Metall und 2 Flüssigkeiten betrachten.

Zu diesem Versuche dient *App.* 2; — *App.* 20 (Das obere Ende des einen Metalls o p ist umgebogen und zu einer Platte ausgebreitet oder zu einer Schale ausgehöhlt, in oder auf welche eine Flüssigkeit oder ein mit einer Flüssigkeit getränktes Papier gebracht wird, womit man den umgebogenen Drath i der andern Metallplatte g in Berührung bringt); — *App.* 21 (Die 2 gebogenen Röhren sind mit den 2 Flüssigkeiten gefüllt, in welche die 4 Enden der 2 Metallbogen tauchen.

Hält die Schale a (*App.* 2) Vitriolöl, und b Salpetersäure, besteht der Bogen o p aus Platin, der Bogen g i aus Zink, Zinn, Blei, Eisen, Kupfer, Messing oder Silber, so geht + El. vom Vitriolöl durch das in den Platinbogen eingeschaltete Galv. zur Salpetersäure; also trägt die galvanische Wirkung des Vitriolöls auf das oxydirbarere Metall den Sieg über die der Salpetersäure davon. Umgekehrt verhält es sich meistens, wenn die Schale a, statt Vitriolöl, wässrigen salzsauren Kalk hält, doch ist der Strom schwach. Delarive.

Hält der Becher a (*App.* 20) Wasser mit Schwefelsäure und wenig Salpetersäure, ist o p Zink und g i Platin, und befindet sich zwischen p und i ein mit Iodkaliumlösung getränktes Papier, so scheidet sich am Platin i Iod ab und bei Anwendung von feuchtem Curcumapapier bräunt sich dieses durch Freiwerden von Alkali am Zink p. Dieselben Zersetzungen der zweiten Flüssigkeit erhält man mit Zink, Platin und wässrigem Kali oder Kochsalz; desgl. (wie dies auch Andrews mit *App.* 19 erhielt) mit amalgamirtem Zink, Platin und blofs Schwefelsäure haltendem Wasser. In diesen Fällen überwiegt die Wirkung der Säure- oder Kochsalz-haltenden Flüssigkeit aufs Zink die der Iodkaliumlösung aufs Zink. Auf diese oder ähnliche Weisen zersetzt Zink mit Platin in verdünnter Schwefelsäure wässriges Iodkalium; geschmolzenes Einfach-Chlorzinn und geschmolzenes Chlorsilber; dagegen nicht Schwefelsäurehaltendes Wasser, Salzsäure, Glaubersalzlösung, geschmolzenes Chlorblei und Iodblei, und in diesen Fällen, wo keine Zersetzung eintritt, zeigt sich auch kein el. Strom. — Zink und Platin in wässrigem Kali oder einem Gemisch von Ammoniak und schwefelsaurem Ammoniak zersetzt wässriges Iodkalium, Glaubersalz, salpetersaures Silberoxyd und Salzsäure. — Zink und Platin in Wasser, welches Schwefelsäure und Salpetersäure zugleich enthält, zersetzt aufser den genannten Verbindungen auch noch geschmolzenen Salpeter, geschmolzenes Chlorblei und geschmolzenes Iodblei, dagegen nicht Bleizuckerlösung. — Die Quantität des Stroms bedingt nicht die Zersetzung dieser Verbindungen, sondern die Intensität; grofse Platten von Zink und Platin in Schwefelsäure-Wasser zersetzen nicht die zuletzt genannten Stoffe, dagegen schon Dräthe beider Metalle deutlich, wenn das Wasser neben Schwefelsäure zugleich Salpetersäure enthält. Jedenfalls geht aus diesen Versuchen hervor, dass Berührung der Metalle zur Erzeugung eines el. Stromes nicht erforderlich ist. — Auch blankes Blei gibt mit Platin in reinem Wasser einen Strom, der Iodkalium zersetzt. Faraday.

Hält der Becher a (*App.* 2) Schwefelsäure haltendes Wasser, und der Becher b wässriges Kali, und tauchen die Enden eines Zinkbogens o p und eines Kupfer- oder Platin-Bogens g i in beide Flüssigkeiten, so zeigt sich anfangs ein Strom zu Gunsten des Kalis (von o nach p), der aber augenblicklich aufhört. Faraday.

Besteht der Bogen o p (*App.* 21) aus Platin, und der Bogen g i aus einem andern Metall, und halten die Röhren a und b verschiedene Flüssigkeiten, so zeigt sich ein meistens starker el. Strom in der Richtung von a o p b, wenn Flüssigkeiten und Metall auf folgende Weise disponirt sind: g i Eisen, a verdünnte Schwefelsäure, b rauchende Salpetersäure; — g i Eisen, a Salzsäure, b grüne, mit Wasser verdünnte, Untersalpetersäure; — g i Zink, Kadmium, Blei oder Kupfer, a Salzsäure, b Iodkalium; — g i Eisen, a verdünnte Salzsäure, b rauchende Salpetersäure oder gelbe Schwefelkaliumlösung; — g i Eisen, a verdünnte Salpetersäure, b concentrirte farblose Salpetersäure, rauchende Salpetersäure, Wasser-haltige grüne Untersalpetersäure oder gelbes Schwefelkalium; — g i Eisen, Zink, Kadmium, Blei oder Kupfer, a verdünnte Salpetersäure, b Iodkalium; — g i Eisen, a Wasser oder Kochsalzlösung, b Wasser-haltige grüne Untersalpetersäure. — Besteht der Bogen o p, statt aus Platin, aus Eisen, so geht der Strom nach derselben Richtung bei: g i Zink oder Blei, a Vitriolöl, b verdünnte Schwefelsäure; — g i Kupfer, a gelbes Schwefelkalium oder starke Salpeter-

säure, b verdünnte Salpetersäure oder Iodkalium. Die galvanische Wirkung der in a enthaltenen Flüssigkeit trägt jedesmal den Sieg davon. Faraday.

Poggendorff erhielt bei Anwendung des *App.* 2 meistens nur schwache Ströme, nicht blofs je nach den angewandten Flüssigkeiten, sondern auch nach den Metallen variirend. Die Säuren wurden sehr verdünnt angewendet; + zeigt an, dass die galvanische Wirkung im Gefäfse a die Oberhand hat, — das Gegentheil; $\frac{+}{-}$ zeigt an, dass der Strom anfangs nach ersterer, dann nach letzterer Richtung geht; $\frac{-}{+}$ das Gegentheil.

In Becher:		Zink mit:				Amalgamirtes Zink mit:						Zinn mit:			Eisen mit:			
a	b	Pt	Ag	Cu	Sn	Pt	Ag	Cu	Sn	Fe	Zn	Pt	Ag	Cu	Pt	Ag	Cu	Sn
Schwefels.	Wasser	+	—	—	—	$\frac{+}{-}$	—	—	—	$\frac{+}{-}$	$\frac{-}{+}$	—	—	+	$\frac{+}{-}$	0	—	—
—	Salmiak	—	—	+	—	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
—	Iodkalium	—	+	+	—	—	+	+	—	—	$\frac{-}{+}$	+	+	+	—	—	—	+
—	Borax	+	+	+	+	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
Salzsäure	Wasser	—	—	—	—	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
—	Salmiak	$\frac{+}{-}$	—	—	—	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
—	Kochsalz	+	—	—	—	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
—	Iodkalium	—	+	+	—	—	+	+	$\frac{-}{+}$	$\frac{-}{+}$	$\frac{-}{+}$	+	+	+	+	+	+	—
Salpeters.	Wasser	+	—	—	0	.	.	.	.	.	.	—	—	—	.	.	.	.
Ammoniak	Wasser	+	+	—	+	+	+	—	+	+	+	—	—	—	—	—	—	—
Kali	Wasser	+	+	+	—	+	+	+	—	+	$\frac{-}{+}$	0	+	+	—	—	—	—
Kohlens.Natr.	Wasser	—	—	—	—													
ochsalz	Wasser	$\frac{+}{-}$	—	—	0													
—	Salmiak	—	—	—	—													
Borax	Bittersalz	—	—	—	—													
—	Zinkvitriol	—	—	—	—													

Der Strom ändert seine Richtung bei verschiedener Concentration; bei Zink-Platin hat nur concentrirte Salzsäure das Uebergewicht über Iod-Kalium, bei Zink-Kupfer auch verdünntere [weil das Kupfer Iod aufnimmt]. Schwefelsäure mit Platin-Zink unterliegt dem Iodkalium [was Faraday widerspricht], und bei einem Gemisch von 1 Maafs Vitriolöl auf 2 Wasser zeigt sich gar kein Strom. Poggendorff.

Besteht der Bogen o p aus Platin, der Bogen g i aus Zink, halten beide Becher Wasser, und zeigt sich wegen Ungleichheit der Zinkplatten ein schwacher Strom, der von a durchs Galv. nach b geht, so wird dieser sogar noch verstärkt, wenn man in b Kochsalzlösung bringt, die doch durch vergröfserte chemische Wirkung einen entgegengesetzten Strom hervorbringen müsste. Auch Salpetersäure in b vermehrt oft den Strom, bisweilen jedoch dreht sie seine Richtung um. Poggendorff.

Halten die Becher a, b (*App.* 2) Wasser, besteht o p aus Kupfer und g i aus Zink, so zeigt sich kein Strom, auch nicht beim Erhitzen des einen Bechers bis zum Kochen, da hierdurch doch die chemische Wirkung vergröfsert werden sollte; aber Zusatz von etwas Säure oder Salz zum Wasser in dem einen Becher bewirkt sogleich einen Strom. Poggendorff.

Ist der Becher a (*App.* 2) durch eine aus Blase bestehende Scheidewand in 2 Abtheilungen getrennt, hält die Abtheilung links, in welche der Platinbogen o p taucht, Salpetersäure und die Abtheilung rechts, in welche der Zinkbogen g i taucht, so wie der Becher b, ein Gemisch von 1 Maafs Vitriolöl und 3 Maafs Wasser, so zeigt sich ein schwacher Strom zu Gunsten des Bechers a; dabei wird das Zink in b am stärksten gelöst. POGGENDORFF.

b) Der eine Metallbogen besteht ganz aus dem einen Metall, der andere halb aus diesem, halb aus dem andern.

Besteht der Bogen o p (*App.* 2) aus Platin und der Bogen g i halb aus Kupfer, halb aus Platin, und hält der eine Becher Vitriolöl, der andere Salpetersäure, so beträgt die Ablenkung blofs 5°, wenn sich das Kupfer in der Salpetersäure, dagegen 40°, wenn es sich im Vitriolöl befindet, wiewohl im ersten Falle die Auflösung weit heftiger ist, und Kupfer mit Platin, blofs in Salpetersäure getaucht, eine Ablenkung von 90°, blofs in Vitriolöl getaucht, von 40° gibt; wegen der geringeren Leitkraft [Zersetzbarkeit] des Vitriolöls gleicht sich die mit Salpetersäure und Kupfer erzeugte El. direct im Metall aus. DELARIVE.

Besteht der Bogen o p (*App.* 2) und g aus Kupfer, i aus Zink, oder umgekehrt o p und g aus Zink und i aus Kupfer, und hält Becher a Brunnenwasser, b säurehaltiges oder umgekehrt, so ist in diesen 4 Fällen der Strom gleich stark; er nimmt aber schneller ab bei Zink in säurehaltigem Wasser, als bei Zink in Brunnenwasser. POGGENDORFF.

c) Zweierlei Flüssigkeiten und 3 Metalle.

Hält die Schale a (*App.* 2) Salpetersäure, b Wasser, besteht der Bogen o p aus Platin, g aus Silber, i aus Kupfer, Eisen, Blei oder Zink, so sind diese positiv, wiewohl sie im Wasser viel weniger angegriffen werden, als das Silber in der Salpetersäure. MARIANINI.

Anhang

POHLS Ladungssäule. Eine Zink- und 7 Kupfer-Scheiben sind durch 7 Schichten eines feuchten Leiters, der sie nicht umgibt, sondern nur an den Flächen berührt, von einander getrennt (*App.* 22, Z = Zink, K = Kupfer, f = feuchter Leiter). Man verbindet durch Metallbogen das Zink am einen Ende mit dem Kupfer 7 am entgegengesetzten; desgl. K^1 mit K^6, K^2 mit K^5 und K^3 mit K^4. Durch alle 4 Bögen geht ein el. Strom, durch ein eingeschaltetes Galvanometer wahrzunehmen, und zwar durch den ersten und dritten nach der einen Richtung, durch den zweiten und vierten nach der entgegengesetzten; der Strom des ersten Bogens ist der stärkste, der des zweiten schwächer, der des vierten der schwächste. POHL. [Das Zink gibt mit K^1, K^6 und K^7 den (S. 356) beschriebenen Fall von 2 Metallen mit einerlei Flüssigkeit in 2 Gefäfsen. Hiemit entsteht ein Strom, der von K^7 durch den ersten Bogen zum Zink und von K^1 durch den zweiten Bogen zu K^6 geht. So weit ist die Sache leicht zu erklären; aber die Ursache des Stroms im dritten und vierten Bogen bleibt noch zu ermitteln]. Vergl. HENRICI (*Pogg.* 53, 284).

POHLS verschränkte Säule (*Pogg.* 50, 497).

Apparate zum Erzeugen elektrischer Ströme mittelst chemischer Wirkung.

I. Apparate, die aus einer einfachen galvanischen Kette bestehen.

WOLLASTON'S *Fingerhut-Apparat* (*Gilb.* 54, 1), die kleinste einfache galvanische Kette, welche fähig ist, einen Metalldrath zum Glühen zu bringen. Ein kupferner Fingerhut, durch Hinwegnahme des Bodens, in

einen an beiden Enden offenen Cylinder verwandelt, wird platt geschlagen, so dass die gegenüberstehenden Wände noch 2 Linien von einander abstehen. In diesen Zwischenraum kittet man mit etwas Siegellack eine Zinkplatte nicht ganz $\frac{3}{4}$ Quadratzoll grofs, so dass sie den Fingerhut nirgends berührt. Ein Bügel von Silberdrath ist an die 2 obern Enden des Fingerhuts gelöthet. Von dem obern Theile dieses Bügels aus geht ein angelötheter 1 Zoll langer, $\frac{1}{40}$ Zoll dicker Platindrath schräg gegen das Zink, und von diesem aus kommt ein gleicher Drath entgegen, so dass sie, in Glaskügelchen befestigt, in sehr geringer Entfernung eine Strecke parallel neben einander laufen. Diese 2 Dräthe endlich werden in der Mitte durch einen sehr feinen Platindrath verbunden. Um diesen zu erhalten, umgiefst man in einer Form einen Platindrath von $\frac{1}{100}$ Zoll Dicke mit einer Silberstange von $\frac{1}{5}$ Zoll Dicke, zieht den so erhaltenen Platinsilberdrath bis zur Dicke von $\frac{1}{100}$ Zoll aus, krümmt ein 1 Zoll langes Stück desselben, taucht die Krümmung in verdünnte Salpetersäure, welche durch Auflösen des Silbers einen so dünnen Platindrath blofslegt, dass er mit blofsem Auge kaum wahrzunehmen ist. Indem nun die noch mit Silber versehenen Enden des Draths über die 2 dicken Platindräthe straff angezogen, und mit Zinn und Salmiak angelöthet, dann abgeschnitten werden, ist die Verbindung der 2 dicken Platindräthe durch einen höchst feinen bewerkstelligt. Beim Eintauchen dieses Apparats fast bis an den obern Rand in ein Gemisch von 1 Maafs Vitriolöl und 50 Wasser erglüht der feine Drath, dessen Länge blofs $\frac{1}{30}$ bis $\frac{1}{30}$ Zoll betragen darf, und zwar einige Secunden lang. [Die — El. welche aus dem sich auflösenden Zink frei wird, vereinigt sich in dem sehr feinen Drathe, welcher den Uebergang erschwert mit + El., welche vom Fingerhut geliefert wird].

Hare's *Deflagrator* und *Calorimotor*. Grofse zusammenhängende Flächen von Zink einerseits und von Kupfer andererseits, nahe an einanderliegend, jedoch sich nicht berührend, werden in eine saure Flüssigkeit getaucht. Verbindet man jetzt das Kupfer mit dem Zink mittelst eines dicken Metalldrathes, so geht + El. vom Kupfer zum Zink und — El. vom Zink zum Kupfer in der gröfsten Menge, so dass Erhitzung und Schmelzung auch dicker Verbindungsdräthe und blendendes Erglühen einer dazwischen gebrachten Kohle erfolgt, aber die Spannung des Stromes ist so schwach, wie bei Anwendung eines kleinen Plattenpaares, daher der Strom, wenn die Verbindung zwischen Kupfer und Zink durch unvollkommene Leiter, wie Flüssigkeiten bewerkstelligt wird, fast aufhört.

Vom *Deflagrator* folgende 2 Arten: *Art.* 1. Eine Zinkplatte 6 Zoll breit, 9 Zoll lang, eine Kupferplatte 6 Zoll breit, 14 Zoll lang, so mit einander zu einer Rolle von $2\frac{1}{2}$ Zoll Durchmesser aufgewickelt, dass sie sich nirgends berühren, sondern $\frac{1}{4}$ Zoll von einander entfernt bleiben, und dass die Kupferplatte noch die letzte Windung des Zinks ganz umgibt; sämmtliche Kupferplatten von 80 solchen Rollen durch Löthung mit einem gemeinschaftlichen Metallstab und hiermit unter sich vereinigt; eben so sämmtliche Zinkplatten mit einem andern Stabe. Senkt man diese an einem Hebel aufgehängten Rollen zugleich in 80 runde, mit verdünnter Säure gefüllte, Gläser, und vereinigt die beiden Metallstäbe mittelst eines $\frac{1}{4}$ Zoll dicken Platindrathes, so schmilzt dieser augenblicklich. Kupfer und Quecksilber werden verbrannt; endigt sich der vom Kupfer kommende Drath in eine daran gelöthete Bleiröhre, in welche eine zugespitzte Kohle befestigt ist, nähert man dieser eine auf gleiche Weise mit der Zinkseite verbundene Kohlenspitze, oder einen $\frac{1}{8}$ Zoll dicken Platindrath, der mit dem Zink zusammenhängt, so zeigt sich das blendendste Licht (S. 279).

Art. 2. 250 Zinkplatten, jede 3 Zoll breit, 7 Zoll lang, befinden sich in 250 platten Kupferkästen, die oben und unten offen sind. Je 50 solcher Paare sind an einem Balken aufgehängt. Jeder Kupferkasten ist vom andern durch Pappendeckel getrennt, der mit Schellack-Firniss

durchzogen ist. So sind 50 Kupferkästen zu einer gemeinschaftlichen dichten Masse vereinigt. Unter jedem der 5 unbeweglichen Balken befindet sich ein mit verdünnter Säure gefüllter Trog. Alle 5 Tröge befinden sich auf einer gemeinschaftlichen Fläche, welche auf- und niedergelassen werden kann, so dass beim Erheben der Tröge die Flüssigkeit derselben den Zwischenraum zwischen Kupfer und Zink ausfüllt. Die Wirkungen dieses Apparats sind ähnlich oder noch stärker, als bei *Art.* 1.

Beim *Calorimotor* sind 20 Kupfer- und 20 Zink-Platten, jede von 19 Quadratzoll Oberfläche abwechslungsweise und senkrecht in einem Rahmen befestigt; alle Kupferplatten sind an eine gemeinschaftliche Stange gelöthet, und sämmtliche Zinkplatten an eine andere. Man taucht das Ganze in einen mit Säure gefüllten Trog und verbindet das Kupfer mit dem Zink durch einen Leiter. Es erfolgen hier ähnliche, aber schwächere Wirkungen. Bei 60 bis 120 Kupfer- und eben so viel Zink-Platten erfolgt Schmelzung von Platindrath u. s. w.

II. Apparate, durch Vereinigung mehrerer einfachen galvanischen Ketten erhalten. Volta'sche Säulen im weitern Sinne, galvanische Batterien.

1. *Die einfachen Ketten bestehen aus 2 Metallen und einer oder zwei Flüssigkeiten.*

Vereinigt man zwei Metalle m, t mit einer Flüssigkeit, mit der sie in der einfachen galvanischen Kette einen Strom erzeugen würden, auf folgende Weise: m f t, m f t, m f t u. s. w., so zeigt sich Folgendes:

1) Im äufsersten m links und im äufsersten t rechts zeigt sich bei der Prüfung mit dem Elektrometer (nicht mit dem Galvanometer) um so mehr freie + und — El., je gröfser die Zahl der so vereinigten einfachen Ketten m f t, und zwar scheint die freie El. im einfachen Verhältnisse der Zahl der einfachen Ketten zuzunehmen.

2) Setzt man das eine äufserste Metallstück mit dem Erdboden in leitende Verbindung, und entzieht ihm hierdurch die freie El., so verdoppelt sich die entgegengesetzte im andern äufsersten Metallstück.

3) Verbindet man die beiden äufsersten Metallstücke mittelst eines guten Leiters, z. B. mittelst eines Drathes, und verwandelt hierdurch die zuvor *geöffnete Kette* in eine *geschlossene,* so ist die Ablenkung einer in die Nähe des Drathes gebrachten Magnetnadel nicht oder wenig stärker als bei einer einfachen Kette, die aus denselben Elementen besteht; wenn nur in letzterem Falle der Verbindungsdrath hinreichend dick ist, um die mit geringer Spannung begabte El. vollständig hindurchzulassen.

4) Aber die Spannung des Stromes wächst mit der Zahl der mit einander verbundenen einfachen Ketten, und durchläuft daher ohne oder mit geringerer Schwächung sehr dünne und sehr lange Dräthe und unvollkommene Leiter,

durch welche der Strom einer einfachen Kette sehr vermindert oder völlig aufgehalten werden würde.

5) Trennt man, während die Kette geschlossen ist, in der Batterie die sich berührenden Metallstücke t, m und verbindet sie durch einen Metalldrath, so geht durch einen jeden Drath ein el. Strom ganz von derselben Quantität und Spannung, wie durch den Metallbogen, welcher die 2 äufsersten Metallstücke vereinigt.

[*Bei offener Kette:* Befinden sich 2 Metallpaare, z. B. von Kupfer- und Zink-Platten in 2 mit derselben Flüssigkeit, z. B. mit säurehaltigem Wasser, gefüllten Bechern oder Zellen a, b (*App* 23), und ist K^1 mit Z^2 durch einen Drath g i verbunden, dagegen nicht Z^1 mit K^2 durch den Drath o p, so könnte zwar die durch Oxydation von Z^2 freiwerdende — El. zu K^1 und von da an den Wasserstoff, welchen Z^1 frei macht, übertreten, da aber die in Z^1 frei werdende — El. keinen andern Ausweg hat, als an den Wasserstoff der Zelle a, und da der in der Zelle b frei werdende Wasserstoff nur von Z^2 seine — El. erhalten kann, so tritt fast blofs die rein chemische Wirkung ein, und der Wasserstoff entwickelt sich an den zwei Zinkplatten. Aber, wie bei der nicht geschlossenen einfachen Kette (S. 301, c), erfolgt auch hier eine schwache galvanisch chemische Wirkung; wegen des schwierigen Uebertritts der — El. aus dem Zink an den Wasserstoff bleibt eine sehr kleine Menge — El., welche 1 — Antheil heifse, in Z^1 und Z^2. Der kleine Theil des Wasserstoffes, der die ihm gehörende — El. nicht vom Zink erhält, nimmt diese entweder aus der Wärme der Flüssigkeit auf und macht + El. frei, die an K^1 und K^2 tritt, oder er begiebt sich auch mittelst der Durcheinanderschiebung von Z^1 zu K^1 und von Z^2 zu K^2 und macht in diesen beiden Platten durch Aufnahme von — El. + El. frei, in jeder Platte 1 + Antheil (α). Der + Antheil in K^1 gleicht sich sogleich mit dem — Antheil in Z^2 zu Wärme aus (β); da dem — Antheil in Z^1 kein + Antheil in K^1 und dem + Antheil in K^2 kein — Antheil in Z^2 mehr entgegen-steht, also die elektrische Differenz auf die Hälfte vermindert ist, so können sich in Z^1 2 — Antheile El. und in K^2 2 + Antheile anhäufen, bis das Bestreben der Ell. sich zu vereinigen ihre weitere Ansammlung hindert. Hierbei tritt an K^1 noch ein zweiter + Antheil, an Z^2 noch ein zweiter — Antheil (γ), die sich aber wieder ausgleichen (δ). Während also bei der einfachen galvanischen Kette das Zink 1 — Antheil und das Kupfer 1 + Antheil freie El. enthält, so hält bei 2 Paaren Z^1 2 — Antheile, K^2 2 + Antheile und K^1 und Z^2 sind neutral. Mit dieser Anhäufung einer doppelten Menge von — El. in Z^1 und von + El. in K^2 ist die el. Spannung verdoppelt.

	Z^1	K^1	Z^2	K^2
α	—	+	—	+
β	—	o	o	+
γ	2 —	+	—	2 +
δ	2 —	o	o	2 +

Sind 3 einfache Ketten vereinigt (*App.* 24), so gleicht sich 1 + Antheil von K^1 mit 1 — Antheil von Z^2, desgl. 1 + Anthéil von K^2 mit 1 + Antheil von Z^3 aus (α, β); da hiermit diese 4 Platten elektrisch neutral geworden sind, so kann sich in Z^1 ein zweiter — Antheil und in K^3 ein zweiter + Antheil ansammeln, wobei sich die gleichzeitig in den 4 mittleren Platten entwickelten Antheile wieder ausgleichen (γ, δ). Aber drittens sammeln sich in Z^2 2 — Antheile, wovon sich die Hälfte dem K^1 mittheilt und in K^2 2 + Antheile, wovon sich die Hälfte dem Z^3 mittheilt (ε, ζ). Da nun Z^1, in welchem schon 2 — Antheile enthalten sind,

dem K^1 mit 1 — Antheil entgegensteht, so kann sich noch ein dritter — Antheil in Z^1 ansammeln, bis das Maximum erreicht ist, und eben so häufen sich in K^3, welches dem Z^5, worin 1 + Antheil enthatlen ist, entgegensteht, 3 + Antheile an (η), endlich vertheilen sich die Antheile in K^1 und Z^2 und die in K^2 und Z^5 gleichförmig (ϑ).

	Z^1	K^1	Z^2	K^2	Z^3	K^5
α	—	+	—	+	—	+
β	—	0	0	0	0	+
γ	2—	+	—	+	—	2+
δ	2—	0	0	0	0	2+
ε	2—	0	2—	2+	0	2+
ζ	2—	—	—	+	+	2+
η	3—	0	2—	2+	0	3+
ϑ	3—	—	—	+	+	3+

Hiernach sind die elektrischen Antheile auf folgende Weise in einer ungeschlossenen Kette vertheilt: Einfache Kette: Z —, K +. — Zweipaarige: Z^1 2 —, K^1 0, Z^2 0, K^2 2 +. — Dreipaarige: Z^1 3 —, K^1 —, Z^2 —, K^2 +, Z^3 +, K^3 3 +. — Vierpaarige: Z^1 4 —, K^1 2 —, Z^2 2 —, K^2 0, Z^3 0, K^3 2 +, Z^4 2 +, K^4 4 +. — Fünfpaarige: Z^1 5 —, K^1 3 —, Z^2 3 —, K^2 —, Z^3 —, K^3 +, Z^4 +, K^4 3 +, Z^5 3 +, K^5 5 + u. s. w. Hiernach nehmen die sich in den Endplatten anhäufenden elektrischen Antheile und hiermit die elektrische Spannung der Pole mit der Zahl der Paare im einfachen Verhältnisse zu.

Ist die eine Endplatte einer Batterie mit dem Erdboden verbunden, z. B. K^2 der doppelten Kette (*App.* 23), und sind hierdurch die 2 + Antheile abgeleitet, so sammelt sich in der entgegengesetzten Endplatte noch einmal so viel — El. an, als zuvor, also 4 — Antheile. Denn da K^2 neutral ist, so können sich in Z^2 2 — Antheile anhäufen, bis das Maximum der Spannung erreicht ist, eben so in dem damit verbundenen K^1 und das diesem gegenüberstehende Z^1 kann nun 4 — Antheile festhalten. Eben so häufen sich in K^2 4 + Antheile an, wenn die El. von Z^1 abgeleitet wird. Ueberhaupt, welches auch die Zahl der Paare sei, verdoppelt sich die el. Spannung des einen Pols der Batterie, wenn die im andern angehäufte El. abgeleitet wird].

[*Bei geschlossener Kette:* Sobald man Z^1 mit K^2 (*App.* 23) mittelst eines Metallbogens o p verbindet, ist galvanisch chemische Wirkung in ausgedehntem Maafse möglich. Die sich bei der Oxydation von Z^1 entwickelnde — El. geht durch o p zu K^2 und von diesem an den Wasserstoff, den Z^2 aus dem Wasser der Zelle b frei macht; die — El., welche sich hierbei aus Z^2 entwickelt, tritt durch K^1 an den Wasserstoff, der von Z^1 zu K^1 hinüber geschoben wird. Somit geht — El. von o nach p und von i nach g, oder, was dasselbe ist, + El. von p nach o und von g nach i.

Die Menge der durch o p und der durch g i strömenden El. ist sich gleich; das Galvanometer zeigt dieselbe Ablenkung, man möge es zwischen o p oder g i einschalten. Hiermit hängt zusammen, dass an K^1 genau dieselbe Menge Wasserstoffgas entwickelt wird, wie an K^2. Nähme man z. B. an, an Z^1 wäre die galvanisch chemische Wirkung stärker, als an Z^2, so würde von Z^1 mehr — El. zu K^2 übergehen, als nöthig wäre, das hier entwickelte Wasserstoffgas damit zu versehen; und Z^2 würde an K^1 eine für das dort auftretende Wasserstoffgas unzureichende Menge von — El liefern. Es reguliren sich daher die galvanisch chemischen Wirkungen in den Zellen wechselseitig, womit eine gleiche Quantität des Stroms in jedem Metallbogen und eine gleiche Menge von Wasserstoffgas an jeder Kupferplatte verbunden ist. Findet in der einen Zelle eine stärkere chemische Wirkung statt, als in der andern, so bleibt die-

ser Ueberschuss der Wirkung rein chemisch, und das hierdurch erzeugte Gas entwickelt sich am Zink. Wie bei Batterien von 2 Paaren verhält es sich auch bei Batterien von jeder Zahl von Paaren.

Der Strom, welcher bei 2 Paaren (*App.* 23) von p nach o geht, hat nicht mehr Quantität, als der, welcher bei einer einfachen Kette den Schliefsungsdrath durchläuft; vorausgesetzt, dass sich von der Zinkplatte in letzterer in derselben Zeit eben so viel Zink löst, wie von jeder Zinkplatte der 2 Paare, und dass in beiden Fällen entweder keine rein chemische Wirkung statt findet (wie dies bei amalgamirten Zinkplatten der Fall ist), oder dass diese in beiden Fällen zur galvanisch chemischen in demselben Verhältnisse steht. Denn die — El., welche bei 2 Paaren o p durchläuft, kommt nicht von beiden Zinkplatten, sondern blofs von Z^1, und wenn sich von diesem in einer gegebenen Zeit nicht mehr oxydirt, als von der Zinkplatte eines einfachen Paares, so kann sie auch nicht mehr — El. liefern. Die — El., welche Z^2 entwickelt, geht blofs durch den Bogen g i, und wird an K^1 vom Wasserstoff absorbirt. Eben so bei Batterien, die aus vielen Paaren bestehen; so viel Paare, so viel getrennte Strömungen.

Oeffnet man die Kette bei g i, während sie bei o p geschlossen bleibt, so sind jetzt K^1 und Z^2 die Pole. Wo man daher in einer aus vielen Paaren bestehenden Batterie, deren Enden metallisch vereinigt werden, irgend eine Zinkplatte von der damit vereinigten Kupferplatte trennt, entstehen ihre Pole.

Dennoch kann eine gröfsere Zahl von Paaren auch die Quantität des Stroms vermehren, wenn bei einem einzelnen Paar neben der galvanisch chemischen Wirkung auch rein chemische statt findet. Denn mit der gröfsern Spannung oder Schnelligkeit des durch mehrere Paare erzeugten Stromes vermindert sich die rein chemische, und vermehrt sich die galvanisch chemische Wirkung. Diese Zunahme der Quantität kann jedoch blofs bis zu dem Maximum steigen, wo blofs noch galvanisch chemische Wirkung statt findet, also alle — El. des Zinks den Weg durch das andere Metall zum Wasserstoff einschlägt.

Hiernach bewirkt die Vereinigung mehrerer einfachen Paare zu einer Batterie, dass der el. Strom eine gröfsere Spannung erhält, die mit der Zahl der Paare in einfachem Verhältnisse zunimmt, und dass auch die Quantität desselben in dem Falle bis zu einem gewissen Puncte erhöht wird, wenn bei der einfachen Kette durch rein chemische Wirkung viel — El. des Zinks dem Strom entzogen wird.

Die *Quantität* des el. Stromes einer galvanischen Batterie hängt demnach ab: 1) Von der Stärke der galvanisch chemischen Wirkung in einer einzelnen der einfachen Ketten, aus welchen die Batterie besteht, und also vorzüglich von den (S. 331 bis 336) betrachteten Umständen. — 2) Von der Zahl der Paare, weil hiermit die rein chemische Wirkung immer mehr aufgehoben wird.

Die *Spannung* hängt ab: 1) Von der Spannung einer einfachen Kette und 2) von der Zahl der vereinigten einfachen Ketten.

Nach der hier gegebenen Darstellung ist eine Batterie von Zink und Kupfer mit Flüssigkeit in folgender Ordnung zu erbauen: Z f K, Z f K, Z f K u. s. w. und hiernach ist, wie bei einer einfachen Kette der Zinkpol der negative, der Kupferpol der positive. Da nach der Contacttheorie sich die El. vorzüglich durch die Berührung der 2 Metalle entwickelt, wird diesem gemäfs die Batterie in folgender Ordnung gebaut: K Z f, K Z f, K Z f, K Z. Bei dieser Anordnung ist der Kupferpol links der negative und der Zinkpol rechts der positive. Daher die Ausdrücke Kupferpol statt — Pol und Zinkpol statt + Pol häufig vorkommen. Aber nach der chemischen Ansicht ist das äufserste Kupfer links und das äufserste Zink rechts ohne allen Einfluss auf die Stärke der Säule, und wenn man diese beiden äufsersten Glieder weglässt, so bleibt die zuerst gegebene Anordnung übrig].

Formeln für die Quantität des el. Stromes nach OHM.

1) *Für einen Leiter, in dessen Enden die 2 Ell. mit einer bestimmten Spannung einströmen:*

A sei die el. Spannung; — K das Leitungsvermögen des Leiters; — w die Oberfläche seines Queerschnitts; — L seine Länge; — Q die Quantität des Stromes.

$$Q = \frac{A\,K\,w}{L}$$

Je gröfser demnach die Spannung der Ell., je gröfser das Leitungsvermögen und die Dicke des Leiters, und je geringer seine Länge, desto mehr geht von den eintretenden Ell. [in einer gegebenen Zeit] hindurch. Die Quantität des Stromes ist daher bei 2 Leitern dieselbe, wenn bei gleicher el. Spannung und gleichem Leitungsvermögen das Verhältniss der Durchschnittsfläche zur Länge dasselbe ist; oder bei gleicher Spannung und gleicher Durchschnittsfläche das Verhältniss der Leitkraft zur Länge dasselbe; oder bei gleicher Leitkraft und Durchschnittsfläche das Verhältniss der Spannung zur Länge des Leiters dasselbe.

2) *Für eine einfache galvanische Kette:*

A sei die elektromotorische Kraft der Kette (oder die Spannung?) — R sei der Widerstand, welchen der Strom in der Kette selbst erleidet. Dieser besteht aus folgenden einzelnen Widerständen: a) Widerstand der 2 Metallplatten, welche der Strom zu durchdringen hat; — b) Widerstand der Flüssigkeit, durch welche nach der gewöhnlichen Ansicht der Strom hindurchgeht [nach S. 302, f ist dieses der Widerstand, welchen die Flüssigkeit der Durcheinanderschiebung der Atome entgegen setzt]; hierzu fügen FECHNER und POGGENDORFF c) noch den Uebergangswiderstand, d. h. den Widerstand beim Uebertritt des el. Stromes aus dem Metall in die Flüssigkeit und umgekehrt.

r sei Widerstand des Leiters, welcher das Metallpaar vereinigt, und Q sei die Quantität des eintretenden el. Stroms; so ist:

$$Q = \frac{A}{R + r} \text{ also } A = Q\,.\,(R + r)$$

3) *Für die galvanische Batterie:*

n bedeute die Zahl der verbundenen einfachen Ketten:

$$Q = \frac{n\,A}{n\,R + r}$$

Ist der Widerstand r des Schlussleiters unbedeutend im Vergleich mit dem Widerstand R in den einzelnen Ketten, so verschwindet er beinahe in der Formel, und es bleibt $Q = \frac{n\,A}{n\,R} = \frac{A}{R}$, d. h. die Quantität des Stroms ist fast dieselbe, er komme von einem oder von vielen Paaren.

Ist dagegen der Widerstand des Schlussleiters bedeutend, z. B. durch Einschaltung von Wasser u. s. w., so nimmt Q mit der Zahl der Paare ebenfalls bedeutend zu, weil dann $\frac{A}{R + r}$ einen viel kleineren Quotienten gibt, als $\frac{n\,A}{n\,K + r}$.

Das Ausführliche ist nachzusehen: OHM's S. 271 citirte Abhandlungen; ferner OHM *galvanische Kette*, Berlin 1827; FECHNER *Maafsbestimmungen der galvanischen Kette*, Leipzig 1831; POUILLET (*Pogg*, 42, 281); HENRICI (*Pogg.* 53, 277).

Quantität des el. Stromes einer galvanischen Batterie.

Bei amalgamirtem Zink mit Platin und verdünnter Schwefelsäure wird die Quantität des Stroms durch eine gröfsere Zahl von Paaren nicht

vermehrt. 1 Paar versetzt durch die Oxydation von 1 At. Zink, wenn nur der Schliefsungsdrath dick genug ist, um den wenig intensen Strom ohne Schwächung durchzulassen, eben so viel El. in dem Zustand eines Stromes, wie 1000 Paare; wobei 1000 At. Zink oxydirt werden würden. In allen Zellen wird gleich viel Wasser zersetzt und eine entsprechende Menge Zink gelöst, nämlich auf 1 Th. (1 At.) entwickeltes Wasserstoffgas 32,5 Th. (1 At.) Zink. FARADAY.

Eine gröfsere Zahl von Paaren bewirkt keine stärkere Ablenkung im Galvanometer, als ein einzelnes; das eine Paar wirkt stärker, das andere schwächer; die Summe der Wirkung [Quantität] der einzelnen Paare, dividirt durch die Zahl der Paare, gibt die Wirkung [Quantität] der Säule; ein gröfseres Paar, zu mehreren kleineren gefügt, vermehrt daher die Wirkung, ein kleineres vermindert sie. MARIANINI.

Erzeugen auch die einzelnen Paare für sich wegen verschiedener Oberfläche oder verschiedener Natur der Flüssigkeit u. s. w. eine verschiedene grofse Menge von El., so sind sich doch alle die Ströme, welche nach der Vereinigung der Paare von elektronegativem zu elektropositivem Metall aller sich berührenden Plattenpaare übergehen, mathematisch gleich. Die Quantität des Stromes der Säule ist stärker, als die des schwächsten Paares derselben für sich, weil in derselben, wenn es zur Säule verbunden ist, die rein chemische Wirkung aufhört. Ein sehr schwaches Paar ist nur als Scheidewand zu betrachten (s. u.), welche den Strom schwächt, und dieser bleibt sich dann gleich, wenn man auch das schwache Paar umgekehrt einschaltet. DELARIVE.

Die Quantität des Stroms einer mit verdünnter Schwefelsäure erbauten Säule wird sehr geschwächt, wenn man sie mit einer andern, aus gleich viel Paaren bestehenden, die aber nur Wasser hält, in der richtigen Ordnung verbindet. SCHÖNBEIN.

Bringt man 10 Paare von amalgamirten Zinkplatten und Platinplatten für sich in verdünnte Schwefelsäure, so entwickelt sich in gleicher Zeit an den Platinplatten eine verschieden grofse, um $\frac{1}{3}$ variirende, Menge von Wasserstoffgas. Werden aber alle 10 Paare zu einer Batterie vereinigt, so entwickelt sich an jeder Platinplatte gleich viel Gas, und zwar so viel, wie zuvor an einer Platinplatte des am schwächsten wirkenden Paares. Taucht man die Bügel sämmtlicher Zink- und Platin-Platten in einen gemeinschaftlichen mit Quecksilber gefüllten Becher, so ist die Gasentwicklung an den Platinplatten beinahe wieder so ungleich, wie im ersten Falle. Vereinigt man je 2 Zinkplatten mit je 2 Platinplatten mittelst eines Bügels und verbindet die 5 Doppelpaare zu einer Batterie, so ist die Gasentwicklung in jeder Zelle gleich. Lässt man 8 Paare einfach und verbindet diese mit einem Doppelpaare zur Batterie, so entwickelt sich an den 2 Platinplatten des Doppelpaares zusammen nur eben so viel Wasserstoffgas, wie an jeder Platte der einfachen Paare. Umgibt man jede der 10 Zinkplatten mit 2 Platinplatten, so ist die Gasentwicklung an jeder Doppelplatte beinahe verdoppelt, und ein Theil des Gases entwickelt sich auch an der vom Zink abgekehrten Fläche des Platins. Bei nicht amalgamirtem Zink entwickelt sich auch an diesem viel Wasserstoffgas, aber die Menge des am Platin entwickelten ist dieselbe, wie bei amalgamirtem Zink; die örtliche [rein chemische] Wirkung stört also die Stärke des Stromes nicht. DANIELL.

Sind mehrere Paare amalgamirtes Zink und Platin mit verdünnter Schwefelsäure zu einer Säule verbunden, deren Polardräthe in verdünnte Schwefelsäure tauchen, so entwickelt sich in jeder Erregungs-Zelle genau dieselbe Menge von Wasserstoffgas, wie in der Zersetzungs-Zelle. Ist die Kette durch Einschiebung eines dünnen langen Drathes oder eines feuchten Leiters unvollkommen geschlossen, so beträgt die Wasserstoffgasentwicklung in allen Zellen weniger, ist aber unter sich gleich; je gröfser die Zahl der Paare, desto weniger beträgt diese Verringerung des Wasserstoffgases. MATTEUCCI.

20 Zink-Kupfer-Paare in Wasser geben dieselbe Ablenkung von 20°, wie 1 Paar, wenn die Verbindung durch einen hinreichend dicken Drath

hergestellt ist. Wird aber der Strom von den Polen aus durch eine Schicht Wasser geleitet, so beträgt die Ablenkung bei 1 Paar 10, bei 5 Paaren 15,3 und bei 20 Paaren 19°. BUFF.

Während ein Plattenpaar eine gleich starke Ablenkung veranlasst, es sei durch 1 oder 5 mit der Flüssigkeit getränkte Tuchscheiben getrennt, so nimmt bei der Vereinigung mehrerer Paare mit der Dicke der Tuchscheibenschicht die Ablenkung ab, jedoch um so weniger, je besser die Flüssigkeit leitet [chemische Wirkung äufsert]. MARIANINI.

Folgende Versuche von BINKS wurden mit amalgamirten Zinkplatten und gleich grofsen Kupferplatten in verdünnter Schwefelsäure angestellt:

Mit der gröfsern Zahl der Paare nimmt der Verlust an in gleicher Zeit aufgelöstem Zink in folgendem Verhältnisse ab, wobei die erste Zahl die Zahl der Plattenpaare, die zweite den Zinkverlust bedeutet: 1 : 5,7, — 2 : 3,9, — 4 : 3,8 — 8 : 3,8, — 16 : 3,4, — 32 : 3,6, — 40 : 3,8, — 48 : 2,7.

Ebenso nimmt die Entwickelung von Wasserstoffgas am Kupfer bei der Vereinigung von 2 Paaren von ungleicher Oberfläche ab. a bedeutet die Oberfläche eines jeden der 2 Paare; b die Menge von Wasserstoffgas, die jedes für sich geliefert haben würde; c die welche sich nach ihrer Vereinigung entwickelt:

	a	b	c	a	b	c	a	b	c	a	b	c	a	b	c
	1	0,8	0,4	1	2,4	2,4	1	3,2	4,4	1	1,4	2,6	1	0,8	1,6
	1	0,8	0,4	3	7,4	2,4	5	16,0	4,4	9	12,0	3,6	16	12,8	2,6
Summa		1,6	0,8		9,8	4,8		19,2	8,8		13,4	6,2		13,6	4,2

Es ist hierbei bemerkenswerth, dass bei sehr ungleicher Oberfläche der beiden Paare sich am Kupfer des grofsen Paares mehr Wasserstoffgas entwickelt, als am Kupfer des kleineren. BINKS.

Der elektrische Strom einer Säule hört beim Erkälten bis zu — 18° auf [wegen des Gefrierens der Flüssigkeit ?]; er nimmt mit der Temperatur zu, verschwindet aber wieder bei 100°, und tritt bei der Abkühlung wieder kräftig ein. Er wird bedeutend vermehrt, wenn man blofs die Hälfte der Säule auf 100° erhitzt. DESSAIGNES (*Ann. Chim. Phys.* 24, 203) [verdient Prüfung]. — Eine Säule, welche bei 15° einen Strom liefert, welcher durch eine wässrige Flüssigkeit geleitet $22\frac{1}{2}$ Maafs Wasserstoffgas entwickelt, giebt, auf 52° erhitzt, in derselben Zeit 39 Maafse. DESPRETZ (*Gilb.* 72, 310).

Hat bei einem Trogapparat der el. Strom abgenommen, und rührt man mit einem Federchen die saure Flüssigkeit zwischen den Zink- und Kupfer-Platten auf, so nimmt er wieder fast bis aufs Doppelte zu. FARADAY.

Elektrische Spannung der Batterie.

Die durchs Elektrometer zu bestimmende Spannung der geöffneten Säule nimmt im einfachen geraden Verhältnisse mit der Zahl der Paare zu, VOLTA, BOHNENBERGER (*Gilb* 57, 346), SINGER, MARIANINI; sie nimmt zu proportional dem Quadrat der Zahl der Paare, DELEZENNES (*J. Phys.* 82, 269); sie nimmt bei geöffneter Säule nach dem Quadrat der Zahl der Paare, bei geschlossener nach der einfachen Zahl zu, denn die statischen Wirkungen einer gegebenen Menge von El., wie sie sich bei der geöffneten Säule aufs Elektrometer äufsern, stehen zu den dynamischen Wirkungen, wie sie sich bei geschlossener Säule aufs Galvanometer äufsern, im Verhältniss vom Quadrat zur Einheit. PELTIER.

Die Gröfse der Platten hat keinen Einfluss auf die bei geöffneter Säule durch das Elektrometer zu bestimmende Spannung, sondern blofs die Zahl. Das Maximum der Spannung ist, wenn der eine Pol mit dem Erdboden verbunden ist, dasselbe, die Säule sei mit Flusswasser, Glaubersalzlösung oder Salpetersäure-Wasser geladen, nur tritt dieses im letzten Falle augenblicklich ein, im zweiten langsamer, im ersten am langsamsten. Ist aber die Säule isolirt, so ist die Spannung überhaupt

schwächer, aber bei der Ladung mit Flusswasser am stärksten, bei der mit Salpetersäure-Wasser am schwächsten, oft 0. De la Rive. — Bei offener Kette wirkt die Salpetersäure nicht blofs aufs Zink, sondern auch aufs Kupfer oxydirend, wodurch ein Gegenstrom erzeugt wird; aber beim Schliefsen der Säule hört die Oxydation des Kupfers auf. Buff.

Auf das mit dem Condensator versehene Electrometer wirkt ein mittleres Paar einer aus 20 Paaren Zink-Kupfer mit Wasser bestehenden, geöffneten Säule nicht stärker, als ein Paar für sich; je mehr Paare man in den Kreis zieht, durch Berühren des einen mit dem Condensator und des andern mit dem Finger, desto stärker ist die Divergenz der Goldblättchen. Auch wenn die Säule geschlossen ist, jedoch so, dass der Strom durch Wasser gehn muss, welches hierbei nicht sichtbar zersetzt wird, zeigt sie eine nach den Polen hin zunehmende Spannung; auch bei verdünnter Schwefelsäure, statt Wasser, obgleich diese zersetzt wird, zeigt sich Spannung; nicht aber bei völlig metallischer Schliefsung der Säule. So wie daher ein Widerstand, wie Wasser, vom Strom zu überwinden ist, häuft sich die El. in den Polen erst bis zu der Spannung an, bei welcher sie den Widerstand zu überwinden vermag. Buff.

Hat man mittelst der Verbindung beider Pole durch einen vollkommenen Leiter die Vereinigung der in denselben angesammelten Ell. bewirkt, und hebt dann diese Verbindung wieder auf, so sammeln sich die 2 Ell. in den Polen der Säule bald wieder bis zu ihrer vorigen Spannung an. Dies erfolgt bei Säulen mit nassen Halbleitern fast augenblicklich, bei Säulen mit trockenen oft sehr langsam. Bleiben die Pole der Säule mittelst eines Leiters mit einander in Verbindung, so tritt durch denselben immerwährend diejenige + und — El., welche sich in der Säule rasch erzeugt, wieder mit einander in Verbindung. Die Menge von El., welche sich in einer gegebenen Zeit auf diese Art ausgleicht, hängt von den oben angegebenen Ursachen ab.

Der Unterschied zwischen den Wirkungen der Volta'schen Säule und der Elektrisirmaschine liegt in folgenden zwei Puncten: 1) Durch letztere kann man leicht in einem Körper von geringem Umfang eine grofse Menge von El. anhäufen, so dass diese eine grofse Spannung, oder ein grofses Bestreben, sich auszugleichen, erhält, und Nichtleiter, wie Luft u. s. w., in Gestalt von Funken durchschlägt. Da die Spannung der El., die sich bei der Berührung von 2 Metallen entwickelt, so höchst gering ist, so tritt nach Children erst bei einer Säule, welche aus 1250 Plattenpaaren von Zink und Kupfer besteht, der Punct ein, wo die Spannung der sich in den Polen ansammelnden El. hinreichend grofs ist, dass diese, wenn man die 2 Pole mit 2 Platindräthen in Verbindung setzt, die sich in Spitzen endigen, und diese Spitzen bis auf $^1/_{50}$ Zoll nähert, die dazwischen liegende Luftschicht in Gestalt eines Funkens durchbrechen. — 2) Dagegen liefert, in einer gegebenen Zeit, eine kleine Volta'sche Säule bei weitem mehr El., als eine grofse Elektrisirmaschine, wenn man die Ell., so wie sie erzeugt werden, beständig ableitet. Vermittelst der Elektrisirmaschine lassen sich daher diejenigen Wirkungen am stärksten hervorbringen, die von der gröfsern elektrischen Spannung abhängig sind, wie Durchschlagen von Luft, Glas und andern Isolatoren; vermittelst der Volta'schen Säule, besonders vermittelst der grofsplattigen Apparate, diejenigen Wirkungen, die auf der Vereinigung grofser Mengen von El. in einer gegebenen Zeit beruhen, z. B. hohe Temperatur in den Leitern, in welchen die Verbindung erfolgt, und Zersetzung chemischer Verbindungen.

Da eine gröfsere Zahl von Platten nicht die Quantität, sondern nur die Spannung des Stromes vermehrt, so hat man je nach der verschieden guten Leitungsfähigkeit des Körpers, den der Strom durchlaufen soll, eine verschiedene Zahl von Paaren zu verbinden. Mehr Paare, als die zur vollständigen Ueberwindung des Widerstandes erforderliche Zahl, helfen nichts, und können sogar, wenn sich unter ihnen minder wirksame befinden, die Quantität des Stroms verringern. Daher eignet sich ein Paar für dicken Drath (zum Behuf der magnetischen Wirkung oder

Schmelzung), wenige Paare für dünnen langen Drath, viele bei wässrigen Flüssigkeiten, und noch mehr, wenn diese durch Scheidewände in Abtheilungen gebracht sind. Delarive.

Je gröfser die Zahl der Plattenpaare, desto schneller nimmt ihre Wirkung ab, so dass eine Säule von wenigen Paaren nach einiger Zeit stärker ist, als eine mit vielen. De la Rive.

Man darf nicht stark wirkende Paare mit schwach wirkenden verbinden, z. B. Zink-Kupfer-Paare mit Kupfer-Platin-Paaren, oder Paare, auf welche frische Säure wirkt, mit Paaren, auf welche schon gebrauchte und daher gesättigte wirkt; desgl. nicht grofse Plattenpaare mit kleinen. Die Zufügung der schlechter wirkenden Paare [erhöht zwar die Spannung, aber] vermindert die Quantität des Stroms bedeutend. Wenn 40 Paare mit frischer Säure einen Strom geben, der durch Zersetzung von Wasser in 1 Minute 8,4 CZoll Knallgas liefert, so erhält man blofs 1,1 C. Z., wenn zu jenen 40 Paaren mit frischer Säure noch 10 Paare mit verbrauchter gefügt werden. Faraday.

Materialien der Batterie.

Als *positives Metall* in der Batterie dient fast allgemein gewöhnliches oder amalgamirtes Zink. Da bei ersterem auch rein chemische, und wegen der beigemengten Legirungen auch örtliche galvanisch chemische Wirkung statt findet, die auch während des Geöffnetseins der Kette fortdauern, so wird viel Zink und Säure unnöthig verbraucht, was bei dem, durch Sturgeon eingeführten, amalgamirten Zink wegfällt. Allerdings nimmt bei diesem der Strom bald bis auf $\frac{1}{8}$ oder $\frac{1}{10}$ ab, weil sich am Zink kein Gas entwickelt, welches die Säure mengen würde; öffnet man jedoch einige Zeit die Kette, so tritt wieder die erste Wirkung ein. — Die gewalzten Zinkplatten sind den unreinern gegossenen vorzuziehen. Neue Platten wirken stärker als 2 bis 3 mal gebrauchte, wohl weil mit der Auflösung der Oberfläche die Legirungen mehr hervortreten, welche die örtliche galvanisch chemische Wirkung veranlassen. Diese Verschlechterung der Zinkplatten durch den Gebrauch erreicht bei den gewalzten Platten bald ihre Gränze, geht aber bei den gegossenen immer weiter. Je blanker die Platten geputzt sind, desto besser wirken sie Faraday.

Als *negatives Metall* dient Kupfer, Eisen, Blei, Silber, verplatintes Silber, Platin, Graphit, Kohle, Bleihyperoxyd.

In einer Batterie von Eisen, Platin und verdünnter Schwefelsäure entwickelt sich am Platin nur wenig Wasserstoffgas; verbindet man aber die zu dieser Batterie gebrauchten Eisenplatten mit Zinkplatten, so entwickelt sich am Eisen fast 2 mal so viel Wasserstoffgas, als wenn man die Zinkplatten mit Platinplatten vereinigte. Dagegen wirken frische Eisenplatten nicht stärker als Platin. Daniell.

Wenn die Oberfläche des negativen Metalls die doppelte von der des positiven beträgt, und sich eine Platte des letzteren zwischen 2 vereinigten Platten des ersteren befindet, so hat der Strom eine viel gröfsere Quantität (S. 336). Hare, Faraday. Auch ist die Quantität um so gröfser, durch eine je dünnere Schicht Flüssigkeit das Zink vom negativen Metalle getrennt ist (S. 333). Faraday.

Vorzüglich wirksam ist Silber oder plattirtes Kupfer, auf welches Platin niedergeschlagen ist. Man ertheilt dem Silber zuerst durch kurze Behandlung mit starker Salpetersäure eine rauhe Oberfläche, bringt es dann in verdünnte Schwefelsäure, der etwas salzsaures Platinoxyd zugefügt ist, und verbindet es mit Zink, welches sich in einer porosen Röhre mit verdünnter Schwefelsäure befindet, welche Röhre in die erstere Flüssigkeit eingetaucht wird. Das Platin bedeckt das Silber als schwarzes Pulver. Smee.

Als kohlige Substanzen dienen am besten Graphit und harte Gaskooke; hierauf porose Kooke und Buxbaumkohle. Doch verlieren diese bald ihre

Kraft durch Beladung mit Wasserstoff; beseitigt man aber diesen durch Eintauchen in eine Kupferlösung, wobei sich Kupfer in sie niederschlägt, so erhält man damit eine kräftige Batterie. SMEE.

Ein Gemenge von gepulverten Steinkohlen und Kooken, heftig geglüht, liefert eine dem Platin nahe stehende, und wegen ihres Zusammenhaltens vorzüglich geeignete Kohle. BUNSEN (*Ann. Pharm.* 38, 211) (vgl. S. 346).

Als *Flüssigkeiten* dienen: Brunnenwasser, wässrige Lösungen von Kochsalz, Salmiak, Salpeter, Alaun, Zinkvitriol, Kupfervitriol, zweifach schwefelsaurem Kali und andere Salze, wässriges Ammoniak oder Kali, und verdünnte Schwefelsäure, Salzsäure oder Salpetersäure, oder ein Gemisch von verdünnter Schwefelsäure und Salpetersäure.

Wasser giebt einen anhaltenden Strom von geringer Quantität, und greift das Zink am wenigsten an. Bei Salzlösungen lässt der anfangs reichliche Strom bald nach (S. 333); nur bei Kupfervitriol ist er gleichförmiger, und bei ihm entwickelt sich kein Gas.

Ein Gemisch aus Wasser, Schwefelsäure und Salpetersäure (z. B. 100 Maafs Wasser auf 4,5 M. Vitriolöl und 4 M. Salpetersäure) hat den Vorzug, dass es nicht blofs einen reichlichen und intensen Strom erregt, sondern, dass sich bei ihm weder Wasserstoffgas, noch Stickoxydgas entwickelt, weil der freiwerdende Wasserstoff des Wassers sich mit dem freiwerdenden Stickstoff der Salpetersäure zu Ammoniak vereinigt. Versuche von FYFE über die Kraft verschiedener Ketten (*Pogg.* 43, 228).

Wendet man bei 10 Paaren von amalgamirten Zink und von Platin, statt verdünnter Schwefelsäure, verdünnte Schwefel- und Salpeter-Säure an, so wird die Quantität des Stroms (durchs Voltameter gemessen) beinah verdreifacht, und es entwickelt sich in den Zellen nur wenig Wasserstoffgas und in ungleicher Menge; aber in 5 Minuten hört der Strom fast ganz auf und wird durch Oeffnen der Kette unvollständig wieder hergestellt. Bei mehr Salpetersäure hört die Wasserstoffgasentwickelung in einigen Zellen ganz, in andern gröfstentheils auf; der Strom ist verstärkt, nimmt aber rasch ab. Ersetzt man nach 30 Stunden Schliefsung, wenn der Strom fast ganz aufgehört hat, die Platinplatten durch frische, so wirkt die Batterie fast so stark, wie im Anfang, aber nur kurze Zeit. Die unwirksam gewordenen Platinplatten werden durch Glühen, Poliren oder Kochen mit starker Kalilauge nicht recht hergestellt, aber durch Kochen mit Salpetersäure. Denn sie sind, selbst auf der vom Zink abgekehrten Seite, nur hier schwächer, mit theils krystallischem, theils warzenförmigem Zink bedeckt. Dieser Ueberzug stellt sich um so schneller ein, je mehr die Flüssigkeit Zink gelöst enthält, daher am raschesten bei nicht amalgamirten Zinkplatten. Bei jedesmaligem Oeffnen der Kette löst sich das Zink am Platin wieder auf, wenn noch genug freie Säure vorhanden ist. — Hält die saure Flüssigkeit etwas Kupferoxyd gelöst, so setzt sich zuerst das Kupfer ans Platin und dann weniger leicht das Zink. Aber bei gröfserem Kupfergehalt der Flüssigkeit schlägt sich Kupfer aufs amalgamirte Zink nieder und bewirkt an diesem Entwickelung von Wasserstoffgas. Der Zusatz von Salpetersäure zur verdünnten Schwefelsäure nützt durch Vermindrung der Wasserstoffgasentwickelung am Platin, sofern sich dann immer Ammoniak erzeugt [wodurch aber die Säure um so schneller gesättigt wird]. DANIELL.

Besonders reichliche Ströme erfolgen bei schicklicher Verbindung von 2 Metallen mit 2 Flüssigkeiten (S. 343).

Bei gleicher Oberfläche der Platten hat je nach ihrer Natur und der der Flüssigkeit der erzeugte Strom folgende Quantität: Amalgamirtes Zink, verdünnte Schwefelsäure, Kupfer: 0,19; — amalg. Zink, verdünnte Schwefelsäure, verplatintes Silber (nach SMEE): 0,29; — amalg. Zink, verdünnte Schwefelsäure, Eisen (nach STURGEON): 0,30 oder weniger; — Zink, verdünnte Schwefelsäure, Kupfervitriol, Kupfer (nach DANIELL): 0,65; — amalg. Zink, verdünnte Schwefelsäure, concentrirte Salpetersäure, Platin (nach GROVE) 1,09. JOULE.

1. Batterien mit 2 Metallen und 2 Flüssigkeiten.

DANIELL's constante Batterie (App. 25). Eine Ochsengurgel, unten verschlossen (oder mit einer gebogenen Röhre, zur Ableitung der verbrauchten Säure verbunden) hält verdünnte Schwefelsäure mit einer amalgamirten Zinkstange, und befindet sich senkrecht in einem cylindrischen Kupfergefäfs, welches mit einer Lösung von Kupfervitriol gefüllt ist. Die Säure wird entweder fortwährend erneuert, indem sie oben allmälig in die Ochsengurgel ein- und durch die gebogene Röhre ausfliefst; oder durch jeweiliges Zugiefsen. Die Kupfervitriollösung wird dadurch in gleicher Stärke erhalten, dass in den obern Theil der Lösung mit gepulvertem Kupfervitriol gefüllte Siebe tauchen. 10 bis 20 solcher einfachen Ketten werden vereinigt (das Kupfergefäfs der ersten Kette mit der Zinkstange der zweiten; das Kupfergefäfs der zweiten Kette mit der Zinkstange der dritten u. s. w, durch dicke metallische Leiter verbunden). — Diese Batterie entwickelt, auch geöffnet, nirgends Wasserstoffgas; das Kupfer des Vitriols setzt sich, wenn sie geschlossen ist, allmälig an die Wandungen des Kupfercylinders ab. Leitet man den el. Strom durch Säure haltendes Wasser, so entwickelt sich daraus nur in der ersten Viertelstunde etwas mehr Knallgas als später, aber von jetzt an ist der Strom ganz gleichförmig, so dass er, wenn die Batterie 4 Stunden geschlossen war, beim Durchleiten des Stroms durch säurehaltiges Wasser in derselben Zeit eben so viel Maafse Knallgas erzeugt, wie vorher. Hierbei ist die rein chemische Wirkung sehr gering. Auf 188,48 CZ. Knallgas, die bei 10 Paaren durch Wasserzersetzung entstanden sind, haben sich in derselben Zeit von jeder Zinkstange 93,3 Gran Zink (also von den 10 Zinkstangen zusammen 933 Gran) gelöst, also nur 7,2 Gran Zink mehr, als dem stöchiometrischen Verhältniss von zersetztem Wasser zu gelöstem Zink (9 : 32,2) entspricht. — Während die 10paarige Batterie, wenn sich das Zink in einem Gemisch von 100 Maafs Wasser und $4\frac{1}{2}$ Maafs Vitriolöl befindet, in 5 Minuten 3,8 CZ. Knallgas erzeugt, liefert sie 2,1 CZ., wenn der Kupfervitriollösung etwas Salpetersäure zugefügt wird, und 4,2 CZ. bei Zusatz von Salpetersäure zur Schwefelsäure, was jedoch bald wieder auf 3,8 CZ. heruntergeht. Also ist Zusatz von Salpetersäure ohne Nutzen. Bei 100 Maafs Wasser auf 9 Maafs Vitriolöl erhält man in 5 Minuten 5,5 CZ. und bei 100 Maafs Wasser auf 12,5 Maafs Vitriolöl 11 CZ. Knallgas. — Erneuert man die Säure bei geschlossener Batterie 5 Stunden lang nicht; so sinkt die Menge des in 5 Minuten erzeugten Knallgases von 2,7 auf 2,4 CZ., aber nach 24 St. bis auf 0,3 CZ. und die Schwefelsäure zeigt sich jetzt völlig mit Zinkoxyd gesättigt. Ersetzt man jetzt $\frac{1}{7}$ derselben durch frische verdünnte Schwefelsäure, so steigt die Menge des in 5 Minuten erzeugten Knallgases nicht blofs auf die ursprünglichen 2,7, sondern auf 4,2 CZ. und behält 4 Stunden diese Stärke, weil die beigemischte Zinkvitriolauflösung die Leitungsfähigkeit der Flüssigkeit vermehrt. Verkürzt man die Zinkstange auf $\frac{1}{4}$ ihrer Länge, so bleibt die Wirkung gleich. Vermehrung der Kupferfläche durch Aufstellen mehrerer Kupferstreifen in der Kupferlösung vermehrt nicht den Strom. — Eine 20paarige Batterie macht einen 8 Zoll langen $\frac{1}{100}$ Zoll dicken Platindrath in der Luft rothglühend. — Ersetzt man eine Zinkstange in einer der Zellen durch einen dicken Platindrath, so entwickelt sich an ihm reines Sauerstoffgas, 84 CZ. in einer Stunde. DANIELL.

JACOBI (*Galvanoplastik, Petersburg 1840*) stellt in einem länglich viereckigen Kasten aus Kupfer oder Blei eine zu einem senkrechten Cylinder aufgerollte Blei- oder dicke Kupfer-Platte (nicht zusammengelöthet, damit man von derselben das Kupfer, welches sich angesetzt hat, durch Auseinanderbiegen des Cylinders ablösen kann). Dieser Cylinder berührt drei Wände des Kastens; der Zwischenraum zwischen dem Cylinder und der vierten Wand des Kastens dient, um im oberen Theile einen siebförmigen Trog aufzunehmen, der mit gepulvertem Kupfervitriol gefüllt

ist, damit die eindringende Lösung ihren durch die galvanische Wirkung eintretenden Verlust an diesem Salze fortwährend ersetzt. In den Blei- oder Kupfer-Cylinder taucht ein unten verschlossener Cylinder aus möglichst dünnem Thon, welcher mit verdünnter Schwefelsäure gefüllt ist, und einen hohlen oder massiven Zinkcylinder enthält. Zum Ablassen der Flüssigkeiten dienen eigenthümliche Heberapparate; wenigstens muss die sich mit Zink sättigende schwefelsaure Flüssigkeit von Zeit zu Zeit mit Wasser verdünnt werden. Die Thoncylinder werden alle 6 bis 14 Tage mit Wasser ausgelaugt, um ihre Poren wieder zu öffnen.

Statt der thierischen Häute, an welche sich Kupfer absetzt, wendet Mullins einen hohlen, unten verschlossenen Cylinder von Sycamor- oder anderem weifsen Holz an; statt der verdünnten Schwefelsäure ein Gemisch von gleichen Theilen Wasser und gesättigter Salmiaklösung. Die übrigen Abänderungen s. (*Phil. Mag. J.* 15,37).

Spencer (*Pogg.* 51, 372) ersetzt bei Daniells Batterie die Ochsengurgel durch einen Cylinder von dickem braunen Packpapier, über einen Holzcylinder geformt, der Länge nach mit Siegellack mittelst eines heifsen Eisens verklebt, unten durch eine dünne runde Holzscheibe verschlossen, die eine kreisförmige Kerbe hat, um mittelst einer Schnur in den Papiercylinder eingebunden werden zu können. Statt der verdünnten Schwefelsäure wendet er Glaubersalz- oder Zinkvitriol-Lösung an.

Oder: Zu äufserst ein Glascylinder; in diesem ein Cylinder von Tabaksblei oder dem Blei der chinesischen Theekisten, mit vielfachen senkrechten Falten, so dass er von oben sternartig erscheint und viel Oberfläche darbietet. Hierin ein cylindrisches Gefäfs von nicht glasirtem gebrannten Thon und in diesem ein Zinkcylinder mit Glaubersalz oder Zinkvitriol umgeben. Das Blei in der Kupfervitriollösung bedeckt sich bald mit Kupfer, und wirkt gleich diesem.

Grove's Batterie (*App.* 26). — Ein Porcellankasten ist durch Scheidewände s von Porcellan in 4 Zellen a, b, c, d, getheilt. Jede Zelle hält einen Kasten i von porosem Irdenzeug. Zwischen den Wandungen der Zelle und des Kastens befindet sich eine Platinplatte pt, welche an der einen Wandung der Zelle hinab, und an der andern wieder heraufsteigt; und in dem irdenen Kasten eine amalgamirte Zinkplatte z, die mit der Platinplatte der zweiten Zelle durch an das Zink und an das Platin angeschraubten dicken Drath verbunden ist u. s. w. Der Kasten i ist mit Wasser gefüllt, dem $1/5$ Maafs Vitriolöl oder $1/2$ Maafs Salzsäure zugefügt ist, und in dem das Platin haltenden Raum befindet sich ein Gemisch von gleichviel Vitriolöl und concentrirter Salpetersäure. Der Apparat ist, um die sich entwickelnden salpetrigen Dämpfe zu absorbiren, mit einem mit Kalk versehenen Deckel bedeckt. — Der Apparat hält 8 Unzen Flüssigkeit. Man darf ihn höchstens $1/2$ Stunde lang wirken lassen, weil er sonst zu heifs wird. Grove. Vergl. (S. 345).

Ein Apparat dieser Art, wobei jedoch die Platinplatten nur einfach sind, jede der 4 Zink- und Platin-Platten von 14 QZ. Fläche, erzeugt, wenn man den Schliefsungsdrath durch Schwefelsäure haltendes Wasser leitet, in 1 Minute 6 CZ. Knallgas, macht einen 7 Zoll langen und $1/4$ Zoll dicken Platindrath lebhaft glühend und bringt Stahlnadeln zu lebhaftem Verbrennen, Grove.

Eine 5paarige Batterie dieser Art, wobei sich in jedem irdenen Kasten eine Platinplatte, 8 Zoll lang, 2 Zoll breit, mit Salpetersäure von 1,35 spec. Gew. umgeben befindet, und in jeder Porcellanzelle eine gebogene doppelt so grofse Zinkplatte nebst Salzsäure, liefert in einer Minute 15 CZ. Knallgas, schmelzt Platindrath von der Dicke einer Stricknadel in wenigen Secunden, macht eine Kohle mit unerträglichem Lichte erglühen, und erzeugt einen Magnet (S. 279), der $3 1/2$ Ctr. trägt, bewirkt jedoch nur sehr schwache physiologische Wirkungen [wegen der geringen Spannung von 5 Paaren]. Auch hat der Strom eine constante Stärke. Schönbein (*Pogg.* 49, 511).

Man kann unten verschlossene Porcellancylinder, welche aufsen mit einem eingebrannten Platinüberzug versehen sind, in mit Salpetersäure gefüllte porose Cylinder von Irdenzeug, und diese in einen Topf stellen, der eine cylindrisch gebogene Zinkplatte nebst verdünnter Schwefelsäure oder noch besser wässrigen Zinkvitriol enthält. PFAFF (*Pogg.* 53, 303).

Auch kann man in ein mit concentrirter Salpetersäure gefülltes Gypsrohr, statt Platin, eine Eisenstange bringen, und das Rohr in ein Gefäfs mit verdünnter Schwefelsäure tauchen, welches ein cylindrisch gebogenes Zinkblech enthält. Bei längerer Wirkung der Batterie wird die Salpetersäure so geschwächt, dass sie plötzlich das Eisen löst. HAWKINS (*Phil. Mag. J.* 16, 115). — POGGENDORFF's Einrichtung (*Pogg.* 54, 425).

Wendet man im Groveschen Apparat, statt Platin, folgende kohlige Substanzen an, so nimmt die Entwickelung von Knallgas in derselben Zeit in folgendem Verhältnisse ab: Platin: 3,52; — Graphit 3,4; — Gaskooke, wie sie sich in den Retorten für Leuchtgas als harte Cruste absetzt: 3,27; — gut gebrannte Holzkohle 3,17. Also ist die Wirkung fast eben so stark. COOPER (*Phil. Mag. J.* 16, 35). Dasselbe fand bei der Gaskooke SCHÖNBEIN (*Pogg.* 49, 589). — Kohle von 8 QZ. Oberfläche liefert so viel Knallgas, wie Platin von 7 QZ. SMEE.

BUNSEN (*Ann. Pharm.* 38, 311; *Pogg.* 54, 417) bereitet Zellen aus der nach (S. 346) dargestellten Kohle, füllt sie mit einem Gemenge aus Sand und Salpetersäure, welche von Zeit zu Zeit, im Verhältnisse ihres Verbrauchs, ersetzt wird, und bringt diese Zellen in verdünnte Schwefelsäure, welche die Zinkplatte enthält. Eine Batterie von 3 solchen Paaren, mit Zinkplatten 3 Zoll breit, 4 Zoll lang, liefert in 1 Minute 38 bis 45 CCM. Knallgas, und auf ein Atom zersetztes Wasser wird nicht viel über ein At. Zink in jeder Zelle gelöst. Ziemlich dicke Platindräthe werden roth- und Kohle wird blendend-glühend. Vgl. POGGENDORFF (*Pogg.* 54, 419).

WÖHLER u. WEBER (*Ann. Pharm.* 38, 307) bilden aus einem Stück blankem Eisenblech 2 oben und unten offene Cylinder, einen weiteren und einen engeren, durch einen Bügel verbunden. Von 2 solchen Gliedern wird der weitere Cylinder in einen Becher gebracht, welcher verdünnte Schwefelsäure hält; in diese taucht ein irdener Cylinder mit concentrirter Salpetersäure gefüllt, und in diese der engere Cylinder des folgenden Gliedes. Das Eisen in der Schwefelsäure wirkt wie Zink, das in der Salpetersäure wie Platin. Wenn der weitere Eisencylinder nur 3 QZ. Oberfläche hat, so reichen 2 Paare schon hin, dünnen Platindrath zum Weissglühen zu bringen. Verzinntes Eisenblech in der Salpetersäure scheint Vorzüge zu haben; am Zweckmäfsigsten sind vielleicht Apparate ganz von Gusseisen. WÖHLER.

Drei Paare Eisencylinder, von einer Gesammtoberfläche von 12 QZ., 3 Eisencylinder in Salpetersäure von 1,44 spec. Gw., die 3 anderen in einem Gemisch von 7 Th. Wasser und 3 Th. Vitriolöl, liefern in 1 Min. ⅓ CZ. Knallgas. — 5 Paare von Weifsblech (statt Zink) und Eisenblech (statt Platin), von einer Gesammtoberfläche von 83 QZ, liefern in 1 Min. 1,8 CZ. Knallgas, während ein Zink-Platin-Apparat von derselben Gröfse 9 CZ. liefert. WALCHNER (*Ann. Pharm.* 40, 121).

Wässriges Anderthalb-Chloreisen giebt in Grove's Apparat eine um ¼ schwächere Wirkung als Salpetersäure. SMEE.

Die GROVE'sche Batterie ist von allen bei gleicher Oberfläche die stärkste; ihre Nachtheile sind, dass sie kostbar ist, durch die sich entwickelnden salpetrigen Dämpfe und die ätzende Salpetersäure belästigt, und dass sich die Flüssigkeiten durch Endosmose mischen.

2. Batterien mit 2 Metallen und 1 Flüssigkeit.

A. Die Oberfläche des negativen Metalls beträgt das Doppelte von der des positiven.

Faraday biegt nach Hare's Vorgang eine Kupferplatte k k (*App.* 31) in der Mitte 2 mal unter einen rechten Winkel, so dass die beiden Hälften mit einander parallel laufen, löthet den obern Theil der einen Hälfte mittelst eines Bügels b an eine Zinkplatte z, und vereinigt mehrere solche Glieder auf die Weise, dass die Zinkplatte des ersten Gliedes zwischen die 2 Kupferplatten des zweiten eingesenkt und durch dazwischen geschobene kleine Korkscheiben von $\frac{1}{10}$ Zoll Dicke vor der Berührung mit dem Kupfer geschützt wird; die Zinkplatte des zweiten Gliedes kommt zwischen die 2 Kupferplatten des dritten u. s. f. Die Kupferplatten des einen Gliedes sind durch dickes Papier von denen des andern getrennt. Da sich jedoch dieses voll Säure zieht, welche Kupfer löst, welches sich dann bei dem Gebrauch der Batterie aufs Zink niederschlägt, so ist Trennung der Kupferplatten durch Glasstreifen vorzuziehen. Diese Combination kommt in den Trog a des Doppelkastens (*App.* 32). 40 Paare bedürfen eines Kastens von 15 Zoll und 100 Paare von 3 Fufs Länge. Der Doppelkasten ist um die Axe x beweglich; eine Viertel-Umdrehung bewirkt, dass sich der Trog b unten, der Trog a zur Seite befindet, so dass die saure Flüssigkeit aus a in b abläuft, und es bedarf daher blofs einer solchen Umdrehung, um die Säule zu entladen oder wieder zu laden, und damit alle unnöthige Einwirkung der Säure aufs Zink zu vermeiden. Da bei diesem Apparat die Zwischenräume zwischen Zink und Kupfer weit kleiner sind, als beim gewöhnlichen Trogapparat, und also weniger saure Flüssigkeit angewendet wird, so sättigt sich diese schneller, und muss öfters erneuert werden. Ein Apparat dieser Art mit 40 Paaren von 3 Q. Zoll wirkt so stark, wie ein gewöhnlicher Trogapparat (mit einfacher Kupferfläche) mit 40 Paaren von 4 Q. Zoll. Faraday.

Sturgeon's *Batterie.* 8 Gusseiserne cylindrische Gefäfse, 10 Zoll hoch, 3 Zoll im Durchmesser; in jedes taucht ein amalgamirter Zinkcylinder, welcher mit dem nächsten eisernen Gefäfs mittelst eines dicken Kupferdrathes durch Löthung verbunden ist, und in einen hölzernen Ring gesteckt wird, der die Berührung zwischen Zink und Eisen hindert. Die Gefäfse halten ein Gemisch von 8 Th. Wasser und 1 Th. Vitriolöl (ein Gemisch, welches auch das amalgamirte Zink für sich angreift). Die Batterie bringt dicken Platindrath zum Glühen, liefert in 1 Minute 4 bis 5 C. Z. Knallgas, ist zwar nicht constant, hält aber lange an. Mohr (*Pogg.* 51, 372). — Nach Sturgeon liefern folgende Batterieen bei 10 Paar und gleicher Plattengröfse von 104 Q. Zoll durch Zersetzung von Wasser in 1 Minute folgende Mengen von Wasserstoffgas; Sturgeon 25; Grove 24; Smee 15; Daniell 12 C. Zoll.

Children's *Batterie* besteht aus 40 Kupfer- und 20 Zinkplatten, jede 6 Fufs lang und 2 Fufs 8 Zoll breit, so dass jede Zinkplatte sich zwischen 2 Kupferplatten befindet (*Schw.* 1, 374; 9, 212; 16, 359; auch *Gilb.* 36, 364; 52, 353).

Wollaston's *Kastenapparat.* In lange und tiefe aber schmale Kupferkasten, welche mit saurer Flüssigkeit gefüllt sind, werden Zinkplatten gesenkt. Der erste Kasten ist mit der in den zweiten Kasten tauchenden Zinkplatte durch einen Bügel zusammen gelöthet, u. s. f.— Vergl. Hart (*Ed. J. of Sc.* 4, 19). — Der Apparat des Museums zu Florenz besteht aus 6 Zinkplatten, jede 85 Zoll im Quadrat, in 6 Kupferkasten tauchend (*N. Tr.* 6, 1, 219). — Bestehen die Kasten aus verplatintem Silber oder verplatintem plattirtem Kupfer (S. 371), halten sie ein Gemisch von 1 Maafs Vitriolöl mit 8 Maafs Wasser, und tauchen amalga-

mirte Zinkplatten ein, so wirkt die Batterie sehr kräftig und anhaltend, so dass erst nach 48 Stunden Erneuerung der Säure nöthig ist. SMEE.

DE LA RUE (*Phil. Mag. J.* 9, 484; 10, 244) setzt in jeden platten Kupferkasten, der mit Kupfervitriol gefüllt ist, eine amalgamirte Zinkplatte (an unamalgamirtes Zink setzt sich Kupfer). Die Wirkung ist stärker, als mit Säuren, und es entwickelt sich kein Gas.

YOUNG's *Batterie* (*Pogg.* 40, 625), bei welcher 2 vereinigte Zinkplatten zwischen 2 vereinigte Kupferplatten so eingeschoben werden, dass sich die eine Zinkplatte zwischen den 2 Kupferplatten und die eine Kupferplatte zwischen 2 Zinkplatten befindet, verspricht keinen Vortheil.

B. Die Oberfläche des negativen Metalls ist nicht gröfser als die des positiven.

Einfacher Trogapparat oder *Zellenapparat*. Längliche Kasten von Steingut, durch Scheidewände von Steingut in Zellen abgetheilt. Jede Zelle hält 2 sich nicht berührende Platten der 2 Metalle; die Platte des positiven Metalls der ersten Zelle ist mit der des negativen Metalls der zweiten Zelle durch einen angelötheten Bügel vereinigt u. s. f. Jede Zelle hält dieselbe Flüssigkeit. — Da hierbei meistens mehr Paare angewendet werden, als bei den bis jetzt beschriebenen Batterien, so ist die el. Spannung schon gröfser, aber die Quantität, wenn nicht sehr grofse Platten angewendet werden, geringer.

Die Batterie der *Royal Institution* in London besteht aus 2000 Plattenpaaren, jede Platte aus 32 Quadratzoll Oberfläche auf einer Seite; in der *Ecole polytechnique* zu Paris befindet sich ein Trogapparat aus 600 Plattenpaaren zusammengesetzt, wovon jede Platte 11 Quadratzoll Oberfläche hat (GAY-LUSSAC u. THÉNARD *Recherch.* 1, 1).

Beim *Becherapparat* giefst man an das eine Ende von knieförmig gebogenen dicken Kupferdräthen eine Zinkkugel, und taucht immer das Zink-Ende in den einen, das Kupfer-Ende in den folgenden einer Reihe von Bechern, welche mit einer verdünnten Säure gefüllt sind. Die Wirkung ist wegen der kleinen Oberfläche der Metalle nur schwach.

Ueberzieht man 24 gekrümmmte Eisendräthe am einen Ende mit Bleihyperoxyd (im Kreise der VOLTA'schen Säule), und taucht sie mit ihren Enden in 24 Becher, die 1 Th. Salpetersäure auf 100 Th. Wasser halten, so, dass jeder Becher ein reines Ende des einen Drathes und ein mit Hyperoxyd überzogenes des andern enthält, so erhält man eine Batterie, welche kleine Schläge ertheilt, aber ihre Kraft mit der allmäligen Lösung des Hyperoxyds verliert. SCHÖNBEIN. — Ein Apparat von 12 Platin- und 12 passiven Eisen-Dräthen, mit Salpetersäure von 1,35 spec. Gewicht gibt einen sehr schwachen Strom, der kaum Iod-Kalium, nicht Kupfervitriol oder gesäuertes Wasser zersetzt. SCHÖNBEIN.

Bei der *Volta'schen Säule im engeren Sinne* werden die Plattenpaare mit Pappe, Wollenzeug oder Filz geschichtet, die mit einer Salzauflösung oder verdünnten Säure u. s.w. durchdrungen sind. Sie wirkt dem Trogapparat ähnlich, entwickelt jedoch wegen der unvollkommenern Berührung der Flüssigkeit in einer gegebenen Zeit weniger El.

Statt der Kupferscheiben empfiehlt STRAUB (*Schweiz. naturw. Anzeiger. Jahrg.* 4 S. 7) Kohlenscheiben. Um sie zu erhalten, erhitzt er 7 Th. feines Buchenkohlenpulver mit $4\frac{1}{2}$ Th. Weifsmehl und mit kaltem Wasser bis zur Kleisterbildung, formt daraus in einem Ringe durch Pressung Scheiben, die nach dem Trocknen an der Luft zwischen Sand 3 — 4 Tage lang immer stärker erhitzt werden, bis sie nach gebranntem Brode riechen. Hierauf werden sie auf Sandstein ganz glatt geschliffen, zwischen Kohlenpulver geglüht und wieder geschliffen. Vor dem Gebrauch werden sie mit Wasser getränkt; nach dem Gebrauch werden sie durch sehr verdünnte Salzsäure vom Zink befreit und gewaschen.

Die *Deluc'sche* oder *Zambonische* oder sogenannte *trockne Säule* besteht meistens aus dünnen durch Papier getrennten Metallscheiben, z. B. aus Scheiben von sogenanntem Gold- und Silber-Papier, die mit der Papierseite zusammengeklebt sind, oder blofs von sogenanntem Silberpapier, dessen Papierseite mit Honig bestrichen, dann mit Braunsteinpulver bestreut worden ist. Da die Plattenzahl leicht auf einige 1000 gebracht werden kann, so zeigen ihre Pole hinreichende elektrische Spannung, um Funken zu geben. Aber die Quantität des el. Stromes, welcher blofs von der chemischen Wirkung des im Papier enthaltenen hygroskopischen Wassers auf das Zinn des Silberpapiers abzuleiten sein dürfte, ist äufserst gering. Daher bedürfen die Pole nach ihrer Entladung sehr langer Zeit, um auf ihre frühere Spannung zu kommen und die Säule bewirkt kein Erglühen von Metalldräthen und nicht leicht chemische Wirkung. Nur bei Anwendung gröfserer Platten erhielt Bohnenberger einige Zersetzung des Wassers. — Die völlig getrocknete Säule gibt keine El. mehr, Parrot, H. Davy, und sie gibt um so mehr, je feuchter sie ist. Parrot. Die in der Hitze, in einer Umgebung von Chlorcalcium möglichst getrocknete Säule zeigt bei gewöhnlicher Temperatur keine El., aber wohl in der Wärme. Bei 70 bis 75° beträgt die Spannung ihrer Pole sogar noch etwas mehr, als bei einer nicht getrockneten Säule in der Kälte. Aber nach der Entladung der Pole sammelt sich die El. bei der getrockneten Säule viel langsamer wieder an. Jäger.

Auch bei der nicht getrockneten Säule vermehrt Erwärmung bis 24° die Spannung der Pole; noch stärkere Erwärmung vermehrt die Spannung nicht merklich. Im Vacuum zeigt die Säule dieselbe Spannung, wie in der Luft. Verbindet man ihren + Pol mit dem Conductor der Elektrisirmaschine, so sinkt die — El. des andern Pols auf 0; wird der — Pol mit dem Conductor verbunden, so nimmt die Spannung im + Pol zu. Donné. In längerer Zeit wird das Zinn des Silberpapiers matt und unscheinbar, H. Davy, und die Säule verliert allmälig ihre Wirksamkeit völlig. Jäger.

Vgl. Zamboni (*Gilb.* 60, 151); Heinrich, Schübler, Schweigger (*Schw.* 15, 113, 126, 132); Jäger (*Gilb.* 62, 227); Donné (*Ann. Chim. Phys.* 42, 71, *Ausz. Schw.* 58, 81); Rosenschöld (*Pogg.* 43, 193 u. 440).

3. Batterien, aus 1 Metall und 1 Flüssigkeit bestehend.

Schneidet man aus Zinkblech oder Stanniol Quadrate, welche mit einem langen dünnen Schwanz versehen sind, und bringt sie in ungefähr 30 nebeneinandergestellte, mit Wasser gefüllte Uhrgläser, so dass das Quadrat in das eine Uhrglas, der daran hängende Streifen in das folgende kommt, und also jedes Uhrglas, mit Ausnahme des ersten und letzten, 1 Quadrat und 1 Spitze von 2 verschiedenen Metallstücken enthält, so erhält man *Zamboni's aus 2 Elementen bestehende Säule.* Hier zeigt sich nach Zamboni das erste Uhrglas, in welches das erste Quadrat taucht, oder der Pol, gegen welchen hin die Quadrate gerichtet sind, negativ, und das letzte Uhrglas, in welches der letzte Streifen taucht, oder der Pol, gegen welchen alle Streifen gerichtet sind, positiv. Bei Kupferblech verhält es sich umgekehrt. [Hiernach wäre das Zink- oder Zinnstück von grofser Oberfläche negativ gegen das von kleiner, und bei Kupfer umgekehrt]. Aber nach Erman ist bei Zinkblech der Pol, gegen welchen die Quadrate gekehrt sind, positiv, und der Pol, gegen welchen die Spitzen gekehrt sind, negativ; bei Silber umgekehrt. Auch dauert nach ihm der Strom höchstens ein Paar Tage, und kann dann durch Zusatz von Kochsalz zum Wasser für kürzere Zeit wieder hervorgerufen werden.

Häuft man Scheiben von sogenanntem Goldpapier (oder von Silberpapier) auf einander, so zeigt sich der metallische Pol dieser Säule positiv, der Papierpol negativ. Erman. [Ist die dem Papier zugekehrte Metallfläche minder glatt, als die freie?]

Stellt man in einen hölzernen Trog 80 Zinkplatten, von 4 Quadratzoll Oberfläche, auf der einen Seite polirt, auf der andern rauh, 1 bis 2 Millimeter von einander, so dass sie durch dünne Luftschichten getrennt bleiben, und setzt man den einen Pol dieser Säule mit dem Erdboden, den andern mit dem Elektroskop in Verbindung, so ladet sich dieses bedeutend. Die verschieden glatten Flächen des Zinks vertreten 2 Metalle und die Luftschicht vertritt eine tropfbare Flüssigkeit. Walkins (*Pogg.* 14, 386). [Verdient Prüfung].

Füllt man die Kupferschalen 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 mit verdünnter Salzsäure, vereinigt 1 mit 2, 3 mit 4, 5 mit 6, und 7 mit 8 mittelst Messingdräthe metallisch, dagegen 2 mit 3, 4 mit 5, und 6 mit 7 durch mit Salzwasser getränkte Dochte, und erhitzt man blofs die Schalen 1, 3, 5 u. 7, so erfolgt ein Strom, bei 14 Schalen hinreichend stark, um Wasser beim Einleiten der El. durch Messingdrath zu zersetzen, beim Erkalten der erhitzten Schalen aufhörend. Schweigger (*N. Gehl.* 9, 704).

4. Batterien aus 1 Metall und 2 oder 3 Flüssigkeiten.

Füllt man U-Röhren (*App.* 5) auf der einen Seite mit concentrirter, auf der andern Seite mit verdünnter Schwefel- oder Salpeter-Säure, und verbindet die Röhren durch Eintauchen von Bogen desselben Metalls, z. B. Zinn, Blei, Eisen, Kupfer oder Silber, so erhält man eine wirksame Batterie. Bei Schwefelsäure und Eisen geht die + El. von dem in die schwache Säure tauchenden Ende zu dem in die starke tauchenden desselben Bogens; bei Zinn und Schwefelsäure umgekehrt. Faraday (S. 354).

Taucht das eine Ende der Kupferbogen in Schwefelleberlösung, das andere in verdünnter Salpetersäure, und ist die Schwefelleberlösung mit der Säure durch eine Schicht Kochsalzlösung vereinigt, so entsteht eine kräftige Batterie. H. Davy.

Bei einer Säule, in welcher geschichtet sind: Tuchscheibe mit Wasser getränkt, Metallscheibe (am besten Blei, Kupfer oder Silber), Tuchscheibe mit Schwefelleber getränkt, Tuchscheibe mit Wasser getränkt, Metallscheibe u. s. f. geht die + El. durch den Metallbogen vom letzten Gliede zum ersten. H. Davy.

I. Elektricität, durch den Lebensact hervorgebracht.

Einige Fische, wie *Torpedo unimaculata, marmorata, Galvanii* (der Zitteraal) und *Narke* (der Zitterrochen); *Silurus elestricus: Tetraodon electricus* und *Gymnotus electricus* (der Stachelbauch) vermögen in sich die 2 Ell. in grofser Menge und ziemlich grofser Spannung fortwährend zu entwickeln, und elektrische Schläge zu ertheilen. — Von der unteren Seite des Zitterrochens strömt — El. aus, von der obern + El. Durch Dräthe abgeleitet wirkt sie auf die Magnetnadel und zersetzt Flüssigkeiten. J. Davy. Auch elektrische Funken lassen sich mittelst eines besonderen Apparats vom Zitterrochen erhalten. Linari u. Matteucci. Vgl. Humboldt (*Ann. Chim. Phys.* 11, 415); J. Davy (*Phil. Trans.* 1829, 15, auch *Schw.* 57, 17, auch *Pogg.* 16, 311; — *Phil. Trans.* 1832, 259, auch *Pogg.* 27, 542); Linari u. Matteucci (*Pogg.* 38, 292); Matteucci (*Pogg.* 39, 485); Linari (*Pogg.* 40, 642); Colladon (*Pogg.* 39, 411).

II. *Einwirkung der Elektricität auf die chemische Natur der wägbaren Stoffe.*

1. Verbindungen, durch Einwirkung der Elektricität hervorgebracht.

Das Zusammentreten der beiden Elektricitäten veranlasst häufig Verbindung der am Vereinigungsort befindlichen brennbaren Stoffe mit Sauerstoff, Chlor u. s. w.

Hierher gehört die Entzündung des mit Sauerstoffgas gemengten Wasserstoffgases und anderer brennbaren Gasarten, desgl. die Entzündung eines Gemenges aus Chlor- und Wasserstoff-Gas durch den einfachen elektrischen Funken; die Entzündung von Weingeist, Aether, Colophonium, Schiefspulver durch geringere elektrische Schläge und zum Theil schon durch den einfachen elektrischen Funken; die Verbrennung verschiedener, in feinen Dräthen oder Streifen die Vereinigung bewirkenden Metalle und der Kohle durch stärkere elektrische Schläge oder durch die galvanische Säule; und die Vereinigung des Stickstoffs mit dem Sauerstoff, indem man längere Zeit durch ein Gemenge beider Gasarten den elektrischen Funken schlagen läfst. Nach Faraday erzeugen schon über feuchtes Lackmuspapier schlagende gröfsere el. Funken Salpetersäure, wodurch es geröthet wird.

In den meisten dieser Fälle scheint die El. durch die Feuerentwickelung, die sich beim Zusammentreffen ihrer beiden entgegengesetzten Arten einstellt, zu wirken; bei der Vereinigung des Stickstoffs mit dem Sauerstoff mufs sie jedoch auch auf eine andere Weise wirken, da Wärmeerhöhung diese Vereinigung nicht hervorbringt; und man darf hier, so wie bei der Entzündung des Wasserstoffgases durch einen kleinen el. Funken, auch die Compression berücksichtigen, welche die Gasarten durch den hindurchfahrenden elektrischen Funken erleiden.

2. Trennungen durch Einwirkung der Elektricität hervorgebracht.

Lässt man die beiden Ell. in einen zusammengesetzten festen, liquiden oder elastisch-flüssigen Körper treten, welcher kein vollkommener Leiter ist, so wird derselbe häufig in seine Bestandtheile zerlegt.

A. Zersetzungen durch wiederholte elektrische Schläge.

Sind die sich vereinigenden Elektricitäten mit grofser Spannung begabt, und geht ihre Vereinigung in Gestalt eines Funkens wiederholt in einem zusammengesetzten Gase oder an einem zusammengesetzten festen Körper vor sich, so erfolgt oft eine Zersetzung. Diese mag zum Theil von der hohen Temperatur des el. Schlages abzuleiten sein, da manche dieser Zersetzungen auch durch Wärme hervorgebracht werden, doch ist dieses nicht allgemein der Fall.

Wiederholte Schläge aus der gewöhnlichen elektrischen Batterie zersetzen das Quecksilberoxyd in Quecksilber und Sauerstoffgas. Bonnijol zersetzte Chlorsilber und sogar Kalihydrat, in enge Röhren eingeschlossen, durch wiederholte el. Funken; das Silber schied sich schon nach 10 Minuten aus; das Kalium verbrannte gleich nach seiner Abscheidung.

Fortgesetzte Schläge aus einer gewöhnlichen Batterie oder einfache el. Funken zersetzen das kohlensaure Gas einem Theil nach in Sauerstoffgas und Kohlenoxydgas, das ölerzeugende und Kohlenwasserstoffgas

in Kohle und Wasserstoffgas, eben so auch das Phosphor- und Schwefel-Wasserstoffgas, das hydriodsaure, salzsaure und Ammoniak-Gas in Phosphor, Schwefel, Iod, Chlorgas und Stickgas einerseits und in Wasserstoffgas andererseits.

B. Zersetzungen durch ununterbrochene elektrische Entladung von geringer Spannung.

Lässt man die 2 Ell., welche von den beiden Polen einer Volta'schen Batterie oder einer anderen geeigneten Quelle kommen, mittelst 2 guter Leiter, die sich nicht berühren, in eine zusammengesetzte tropfbare Flüssigkeit überströmen, so sind 3 Fälle möglich:

1. Die Flüssigkeit leitet den el. Strom sehr gut, und lässt ihn hindurch, ohne eine Veränderung zu erleiden. — Auflösungen verschiedener Metalle in Quecksilber, geschmolzene Legirungen.

2. Sie hält den Strom völlig auf, und erleidet keine Zersetzung; nur bei grofser el. Spannung wird sie mechanisch durchbrochen. — Hierher gehören die S. 275 unter a und b genannten Flüssigkeiten.

3. Sie gestattet den fortwährendeu Eintritt der beiden Ell. mehr oder minder gut, wird aber hierbei zersetzt, und, nur sofern sie zersetzt wird, hält sie den Strom nicht auf, so dass ihre (scheinbare) Leitungsfähigkeit mit ihrer Zersetzbarkeit in geradem Verhältnisse steht, oder damit zusammenfällt. — Hierher gehören alle S. 274 unter b genannte Flüssigkeiten, das geschmolzene Einfach-Iodquecksilber, welches gut leitet ohne zersetzt zu werden, ausgenommen.

Alle Gase verhalten sich als Nichtleiter, und sind der Zersetzung durch El. von geringer Spannung nicht fähig. Starre Verbindungen werden ebenfalls nicht zersetzt, wegen der Unbeweglichkeit ihrer Theilchen, aufser bei Berührung mit tropfbaren Flüssigkeiten, auf welche der el. Strom einwirkt.

Bei der Zersetzung der unter 3. genannten Flüssigkeiten scheiden sich die Bestandtheile immer dicht an den 2 Leitern ab, welche die 2 Ell. zuführen, und entwickeln sich je nach ihrer Natur entweder in Gasblasen, oder setzen sich in fester Gestalt ab, oder lösen sich in der den Leiter umgebenden, noch unzersetzt gebliebenen Flüssigkeit, oder vereinigen sich chemisch mit dem Leiter oder endlich mit anderen Bestandtheilen der Flüssigkeit, wodurch *secundäre* Producte entstehen.

Die 2 guten Leiter, welche die 2 Ell. zur Flüssigkeit führen, sind die *Polarleiter, Polardräthe* (doch können sie auch aus Kohle, Graphit oder Quecksilber bestehen), oder Faraday's *Elektroden*. — Der die + El. zuführende Leiter ist der *positive Polarleiter*, Faraday's *Anode*, Smee's *Oxode*, Graham's *Zinkode* oder *Zinkoid*. — Der die — El. zuführende Leiter ist der *negative Polarleiter*. Faraday's *Ka-*

thode, SMEE's *Hydrogode*, GRAHAM's *Platinode* oder *Chloroid.* — Die durch den el. Strom zersetzbare Flüssigkeit ist FARADAY's *Elektrolyt*, und die Zersetzung durch El. ist die *Elektrolysirung.* — Die sich an den Polarleitern abscheidenden Bestandtheile der Flüssigkeit sind FARADAY's *Ionen;* und zwar sind die sich am positiven Leiter, der Anode absetzenden elektronegativeren Bestandtheile die *Anionen*, und die elektropositiveren Bestandtheile, die am negativen Polarleiter, der Kathode, frei werden, die *Kationen.* — Das Gefäfs, in welchem die Zersetzung der Flüssigkeit erfolgt, ist die *Zersetzungszelle.*

[Die Elektrolyten sind als Nichtleiter zu betrachten, die zwar durch Ell. von gröfserer Spannung durchbrochen, aber nicht durch Ell. von geringerer Spannung ruhig durchströmt werden können. In letzterem Falle können daher die 2 einströmenden Ell. sich nicht mit einander vereinigen, wohl aber mit den Bestandtheilen der Flüssigkeit. Es wurde (S. 153 u. 301) angenommen, der Wasserstoff für sich halte — El. und der Sauerstoff + El. gebunden, und bei der Vereinigung der 2 Stoffe treten die 2 Ell. zu Wärme zusammen, die einem Theil nach frei wird, einem andern Theil nach wahrscheinlich mit dem Wasser verbunden bleibt. Wenn nun — El. auf einen Theil des Wassers einwirkt und + El. auf einen andern, so tritt erstere an den Wasserstoff des zunächst liegenden Wasseratoms, letztere an den Sauerstoff eines anderen Wasseratoms; so entwickelt sich an der Kathode Wasserstoffgas, an der Anode Sauerstoffgas. Die Affinität der mit einer gewissen Spannung und Menge eintretenden Ell. überwindet die Affinitat zwischen Wasserstoff und Sauerstoff auf ähnliche Weise, wie die durch Glühhitze gesteigerte Affinität der Wärme zur Kohlensäure den kohlensauren Kalk zersetzt. Indem nun am — Leiter 1 At. Wasserstoff und am + Leiter 1 At. Sauerstoff aus dem Wasser entwickelt wird, tritt in der zwischen diesen beiden Punkten liegenden Reihe der Wasseratome die (S. 302 f.) dargelegte Durcheinanderschiebung der Atome ein, so dass die Flüssigkeit in der Mitte ruhig ist, und sich keine Ueberführung eines Stoffes von der einen Elektrode zu der andern wahrnehmen läfst. Je entfernter jedoch die Elektroden von einander in die Flüssigkeit tauchen, je mehr Atome daher durch einandergeschoben werden müssen, desto gröfsere Spannung der El. ist nöthig, diesen Widerstand zu überwinden.

Wie mit dem Wasser verhält es sich mit allen übrigen Elektrolyten; ihr Kation, wie Metall, nimmt die — El. wieder auf, die es bei seiner Verbindung mit dem Anion, wie Chlor, Brom, Iod u. s. w., verloren hatte, und dieses seine +El. In allen diesen Fällen muss die —El., die ersteres aufnimmt, der + El. entsprechend sein, die letzteres aufnimmt, d. h. die nöthigen Elektricitätsmengen müssen in dem Verhältnisse gegen einander stehen, nach welchem sie sich zu Wärme ausgleichen würden.

Wenn der an der Anode ausgeschiedene Sauerstoff sich nicht als Gas entwickelt, sondern sich mit derselben vereinigt, z. B. wenn sie aus Zink besteht, so ist anzunehmen, dass sich die hierbei aus dem Zink entwickelnde — El. mit der + El., welche von der Säule zuströmt, ausgleicht, und dass in diesem Falle die Zersetzung bewirkt wird durch die Affinität der — El. zum Wasserstoff und der des Zinks zum Sauerstoff.

Hiernach sind die Elektrolyten nur scheinbar Leiter; sie gestatten nicht die Vereinigung der 2 Ell., es geht kein el. Strom durch das Elektrolyt; aber seine Bestandtheile nehmen die zuströmenden Ell. fortwährend auf, und bewirken dadurch einen anhaltenden Strom in den Elektroden. Daher sind die Elektrolyten um so bessere scheinbare Leiter, je leichter sie zersetzt werden, d. h. je rascher ihre Bestandtheile die zuströmende El. aufnehmen und sich ausscheiden.

Unerklärt bleibt es vor der Hand, warum das reine Wasser der Zersetzung, der Durcheinanderschiebung der Atome ein viel gröfseres Hinderniss in den Weg legt, als das mit Säuren oder Salzen verbundene.]

[Die hier gegebene Theorie der Zersetzung durch den el. Strom ist in der Hauptsache die von GROTTHUSS (*Ann. Chim.* 58, 65; 63, 34). Auch er nahm an, bei der Zersetzung des Wassers vereinige sich + El. mit dem Sauerstoff des zunächstliegenden Wasseratoms und — El. mit dem Wasserstoff des Wasseratoms am — Drath, und es erfolge zwischen beiden Polen ein Uebereinanderschieben der Atome. Das Feuer, welches bei der Verbindung von Sauerstoffgas und Wasserstoffgas eintritt, erklärte er ebenfalls aus der Verbindung der + El. im Sauerstoff mit der — El. im Wasserstoff. Der einzige Unterschied ist, dass er eine lineare Uebereinanderschiebung der Atome annimmt (wie sie z. B. in *App.* 33 ausgedrückt ist), nicht eine sich in Halbkreisen auf- und niederbewegende Durcheinanderschiebung. H. DAVY (*Gilb.* 28, 39) und W. HENRY (*Ann. Phil.* 1, 465) äufserten ähnliche Ansichten wie GROTTHUSS. BECQUEREL (*Ann. Chim. Phys.* 48, 337) nimmt gleich mir halbe Umdrehungen der Atome um einander an. — Nach FARADAY (*Pogg.* 32, 401), der blofs eine El. annimmt, erfolgt die Zersetzung durch eine in der Richtung des Stroms ausgeübte Corpuscular-Action; sie rührt von einer Kraft her, welche entweder zu der Affinität der vorhandenen Stoffe hinzutritt, oder dieser Richtung verleiht. Der sich zersetzende Körper ist eine Masse von wirkenden Theilchen, von welchen alle die, welche im Laufe des Stroms liegen, zu der Endwirkung beitragen; und dadurch, dass die Affinität durch den el. Strom, parallel seinem Laufe, in der einen Richtung geschwächt oder theilweise neutralisirt, in der andern Richtung verstärkt und unterstützt wird, erhalten die verbundenen Theile eine Neigung, entgegengesetzte Richtungen einzuschlagen. Die Theilchen des einen Stoffes a können nicht anders von dem einen Pol zum andern übergeführt werden, als wenn sie Theilchen eines entgegengesetzten Stoffes b vorfinden, welche bereit sind, in entgegengesetzter Richtung zu wandern. Denn durch ihre gesteigerte Affinität zu diesen Theilchen, und durch ihre geschwächte zu den auf ihrem Wege hinter ihnen liegenden, werden sie vorwärts getrieben u. s. w. Also auch FARADAY nimmt eine Uebereinanderschiebung an. — Nach DELARIVE (*Ann. Chim. Phys.* 28, 190) vereinigt sich die in eine Flüssigkeit, z. B. in Wasser, eintretende + El. unter Freimachung des Sauerstoffs mit dem Wasserstoff, reifst ihn durch die ganze Flüssigkeit rasch mit sich bis an den — Drath, in welchen sie tritt, während der mit ihr verbunden gewesene Wasserstoff am — Drath als Gas aufsteigt. Zu gleicher Zeit setzt die aus dem — Drath eintretende — El. aus dem zunächst liegenden Wasser den Wasserstoff in Freiheit, führt den mit ihr verbundenen Sauerstoff zum + Drath über und verlässt ihn bei seinen Eintritt in den + Drath. Hiernach rührt das sich am + Pol entwickelnde Sauerstoffgas von 2 Ursachen her, halb von der positiven, halb von der negativen Strömung; ebenso das Wasserstoffgas. — Gegen diese Ansicht spricht vorzüglich, dass, wenn die Polardräthe in 2 verschiedene Flüssigkeiten tauchen, die Anionen der Flüssigkeit, welche mit dem — Drath in Berührung ist, in der Regel erst nach sehr langer Wirkung des Stroms oder gar nicht am + Pol erscheinen, und ebenso die Kationen der vom + Pol berührten Flüssigkeit am — Pol; dass, wenn sich am + Drath Bittersalz-Lösung und am — Drath Wasser befindet, keine Bittererde am — Drath frei wird, sondern alle Bittererde an der Gränze zwischen Bittersalzlösung und Wasser u. s. w. — Nach BIOT theilt sich die im el. Kreise befindliche Flüssigkeit in 2 Hälften, von denen die dem + Drath zunächst liegende eine positive, die andere eine negative Spannung erhalte. Die Bestandtheile der Flüssigkeit begeben sich dann auf diejenige Seite, welche die der ihrigen entgegengesetzte El. enthält, und damit erfolgt Zersetzung. — Aber die Abscheidung erfolgt nicht überall in den 2 Hälften der Flüssigkeit, sondern in der Regel einzig und allein an den Polardräthen.]

Elektrolyte, Ionen und Zersetzungsproducte im Allgemeinen.

Nach FARADAY sind nur solche Verbindungen der ersten Ordnung direct zersetzbar, welche auf 1 At. des einen Stoffes 1 Atom des andern enthalten, wie Verbindungen von 1 At. Wasserstoff oder Metall mit 1 At. Sauerstoff, Iod, Brom, Chlor, Fluor oder Cyan u. s. w. Dagegen zeigen sich Boraxsäure (BO^3), schweflige Säure (SO^2), Schwefelsäure (SO^3), Iodschwefel, Chlorphosphor (PCl^3 und PCl^5), Chlorschwefel (S^2Cl), Chlorkohlenstoff (C^4Cl^6), Doppelt-Chlorzinn ($SnCl^2$), Dreifach-Chlorarsenik ($AsCl^3$), Fünffach-Chlorantimon ($SbCl^5$) und Essigsäure im tropfbaren aber wasserfreien Zustande unzersetzbar und als Isolatoren. Antimonoxyd (SbO^3) und Dreifach-Chlorantimon ($SbCl^3$), die im geschmolzenen Zustande zersetbar sind (letzteres jedoch nur wenig), machen eine noch nicht genügend erklärte Ausnahme; desgl. Einfach-Iodquecksilber (HgJ), welches im geschmolzenen Zustande ohne Zersetzung leitet. — Alle Verbindungen, die, in Wasser gelöst, zersetzt werden, verhalten sich im geschmolzenen Zustande ebenso. FARADAY.

Als CONNELL den el. Strom in geschmolzene Iodsäure (JO^5) leitete, zeigte sich Ablenkung des Galvanometers und Zersetzung der Säure, die aber nach ihm auch von der Erhitzung herrühren konnte, da Schmelzpunct und Zersetzungspunct der Säure nahe bei einander liegen. — Tropfbares Ammoniak im Kreise einer Säule von 250 Paaren leitet, vielleicht wegen Gehaltes einer Spur Wasser, die El. ein wenig, so dass man eine Erschütterung spürt, und entwickelt etwas Gas; aber in den Kreis eingeschaltetes Wasser wird nicht zersetzt. KEMP. — Tropfbares Cyan leitet nicht die El. einer Säule von 300 Plattenpaaren. KEMP.

Von den Elementen (und die Elemente in ihren Verbindungen vertretenden Stoffen, wie Ammonium und Cyan) scheidet sich der eine Theil blofs am negativen, der andere blofs am positiven Pol ab, mit welchem andern Stoff sie auch verbunden sein mögen, und hiernach zerfallen sie in Kationen, welche an der negativen Elektrode, frei werden, und in Anionen, die sich an der positiven Elektrode ausscheiden. — Die *Anionen* sind: Sauerstoff, Fluor, Chlor, Brom, Iod und Cyan, wahrscheinlich auch Schwefel, Selen und Schwefelcyan. (Wegen der von FARADAY auch hierher gerechneten Säuren vergl. *Zersetzung der Salze*). — Die *Kationen* sind: Wasserstoff, die Alkalimetalle, Magnium, Mangan, Antimon, Wismuth (?), Zink, Kadmium, Zinn, Blei, Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer, Quecksilber, Silber, Gold, Platin (und Ammonium). — Auch die Salzbasen rechnet FARADAY hierher (vergl. *Zersetzung der Salze*). — Wahrscheinlich sind alle Elemente Ionen, doch ist über mehrere noch nichts durch den Versuch entschieden. FARADAY.

Man hat mit FARADAY eine *directe* und eine *indirecte* Zersetzung durch den el. Strom zu unterscheiden. Erstere entspringt aus der unmittelbaren Wirkung des Stroms; die hierdurch an den Elektroden frei werdenden Stoffe können, wenn die Flüssigkeit ein Gemisch von mehreren Verbindungen ist, auf eine durch den Strom nicht direct zersetzte Verbindung zersetzend wirken. So zerfällt wässriges Ammoniak im el. Strom in Wasserstoffgas am —, und in Stickgas am + Pol. Man kann vermuthen, dass blofs das Wasser direct zersetzt wird, aber der am + Pol ausgeschiedene Sauerstoff dem Ammoniak Wasserstoff entzieht, und den Stickstoff desselben frei macht. Jedoch läfst sich weder hier, noch in vielen anderen Fällen mit Sicherheit angeben, welche Zersetzung eine directe, welche eine indirecte ist.

Grad der Zersetzung.

Bei hinreichender Dauer des el. Stroms ist die Zersetzung vollständig. Treten die 2 Ell. in 2 Schalen, die eine verdünnte Lösung von schwefelsaurem Kali halten, und durch einen feuchten Amianthdocht ver-

bunden sind, den man täglich 2 mal wäscht, damit sich kein Salz ansetzt, so hält nach 3 Tagen die + Schale alle Schwefelsäure, und die — Schale alles Kali. H. Davy.

Ort der Zersetzung.

Die Abscheidung der Ionen geht blofs unmittelbar an den Elektroden vor sich, nicht in einem von ihnen entfernten Theile der Flüssigkeit. H. Davy, De la Rive. Theilt man eine mit der Farbe von Veilchen gefärbte Kochsalzlösung durch 2 Blasen in 3 Abtheilungen, in deren 2 äufserste die Elektroden tauchen, so erfolgt blofs in diesen die Farbenveränderung, nicht in der mittleren. De la Rive.

Gehen Ströme von mehreren gleich starken oder verschieden starken Säulen zu gleicher Zeit durch dieselbe Flüssigkeit, nach gleichen Richtungen, oder nach entgegengesetzten, so wird hierbei kein Strom vom andern gestört. Marianini.

Verhältniss der Quantität des el. Stroms zur Quantität der zersetzten Flüssigkeit.

Eine Säule, welche einen $\frac{1}{104}$ Zoll dicken Platindrath während der ganzen Zeit der Zersetzung in beständigem Glühen erhält, zersetzt 1 Gran Wasser in $3\frac{3}{4}$ Minuten; diese El.-Menge ist vielleicht der eines starken Blitzes gleich. Faraday.

Die Menge der El., welche in die Flüssigkeit tritt, steht in geradem einfachen Verhältnisse zu der Menge der zersetzten Flüssigkeit. Man kann daher aus der Menge des erhaltenen Zersetzungsproductes die Quantität des el. Stromes bestimmen. Faraday, Delarive. Je mehr El. daher der angewandte Apparat in derselben Zeit liefert, desto mehr Flüssigkeit wird zersetzt, sobald die El. hinreichende Spannung besitzt. Daher geben die Apparate von Grove, Daniell, Sturgeon, Smee u. a. die stärksten Zersetzungen, die Elektrisirmaschinen die schwächsten.

Faraday's *Volta-Elektrometer* oder *Voltameter*. In einer oben verschlossenen calibrirten Röhre (*App.* 28) sind unten, einander gegenüber 2 Platindräthe eingeschmolzen, an welchen sich 2 kleine in der Röhre senkrecht aufsteigende Platinplatten befinden. Das offene Ende der Röhre passt in die eine Oeffnung einer zu $\frac{2}{3}$ mit verdünnter Schwefelsäure von 1,25 bis 1,336 spec. Gew. gefüllten Flasche, deren andere Oeffnung mit einem Stöpsel versehen ist. Durch Umkehren des Apparats füllt sich die Röhre mit Flüssigkeit, worauf man ihn wieder aufrecht stellt, und die 2 Platindräthe in den el. Kreis bringt, um das Volum des in einer bestimmten Zeit entwickelten Knallgases zu bestimmen. Die Zersetzung darf nicht so lange fortgesetzt werden, bis das Knallgas die Platinplatten berührt, weil diese die langsame Wiedervereinigung der Gase veranlassen. — Bei manchen Flüssigkeiten, wie der Salzsäure, hat man blofs das Wasserstoffgas aufzufangen, bei andern blofs das Sauerstoffgas, wie bei schwefelsaurem Kupferoxyd, und dann dient eine calibrirte Glasröhre, in deren oberes verschlossenes Ende ein Platindrath eingeschmolzen ist, und die, mit der Flüssigkeit gefüllt, in einen Becher umgestülpt wird, in welchen die andere Elektrode leitet (*App.* 29). Noch andere Einrichtungen sind von Faraday beschrieben.

Man möge die Quantität der el. Ströme messen durch das Voltameter oder durch das Galvanometer (im Verhältniss der Tangente der Ablenkung, also durch die Nervander'sche Boussole) oder mittelst der elektromagnetischen Waage, so erhält man immer dasselbe Verhältniss. Jacobi.

Ein Atom eines Elektrolytes bedarf zu seiner Zersetzung derselben Menge von El., wie ein Atom eines andern, die Verbindung sei durch starke oder schwache Affinität zusammengehalten. Faraday.

Läfst man den Strom einer Batterie durch das Voltameter gehen, und von da mittelst eines oben eintauchenden Platindrathes, der die + El. zuführt, in eine Glasröhre, die geschmolzenes Einfach-Chlorzinn hält, und in deren Boden ein Platindrath als negative Elektrode eingeschmolzen ist, so setzen sich an dieser auf 9 Th. im Voltameter zersetztes Wasser 58,53 geschmolzenes Zinn ab (das Atomgewicht des Zinns ist 59). — Bei ähnlicher Behandlung von geschmolzenem Chlorblei, Iodblei, Bleioxyd und boraxsaurem Bleioxyd wurde aber zu wenig Blei im Verhältniss zum zersetzten Wasser erhalten, nämlich auf 9 Th. zersetztes Wasser 100,8, 89, 93,2 und 101,3 Blei, während das Atomgewicht des Bleis 103,8 beträgt, wohl weil vom abgeschiedenen Blei wieder ein Theil durch das Anion gelöst wurde. — Dienen in geschmolzenem Chlorsilber 2 Silberdräthe als Elektroden, so hat sich auf 9 Th. im Galvanometer zersetztes Wasser das Gewicht der positiven Elektrode fast genau um 108,1 Th. Silber vermindert, und das der negativen um eben so viel vermehrt; und Chlorblei oder Iodblei, auf ähnliche Weise behandelt, unter Anwendung von Blei als positive Elektrode, geben auf 9 Th. Wasser 101,5 und 103,5 Th. Blei. FARADAY.

Lässt man denselben Strom durch geschmolzenes Chlorblei und durch Glaubersalzlösung gehen, so wird auf ein At. reducirtes Blei 1 At. Glaubersalz zersetzt. Wendet man statt Glaubersalz eine Kochsalzlösung an, in welche die + El. mittelst einer abgewogenen Zinnplatte geht, so erhält man auf 1 At. reducirtes Blei 1 At. Natron und 1 At. gelöstes Zinn. DANIELL.

Lässt man den Strom einer Säule durch verschiedene Metalllösungen gehn, die durch eintauchende Platindräthe verbunden sind, so scheiden sich die Metalle im Verhältniss ihres Atomgewichtes aus, z. B. ungefähr 4 mal so viel Silber als Kupfer. MATTEUCCI.

Bemerkungen von BERZELIUS gegen FARADAY's Gesetz, dass gleiche Atome Flüssigkeit gleich viel El. zur Zersetzung bedürfen, s. (*Jahresbericht* 15, 34).

Die Elektricitätsmenge, deren 1 At. Flüssigkeit zur Zersetzung bedarf, ist derjenigen gleich, welche 1 At. derselben bei ihrer galvanisch chemischen Zersetzung durch wägbare Stoffe entwickelt. FARADAY.

[Hält 1 At. Wasserstoff x — El. und 1 At. Sauerstoff x + El., und haben diese Stoffe ihre El. bei ihrer Verbindung zu Wasser eingebüfst, so hat ihnen der el. Strom diese Menge wieder zu liefern. — Wird 1 At. Wasser durch 1 At. Zink zersetzt, welches sich mit dem Sauerstoff verbindet, so wird aus diesem x — El. frei; das sich am Kupfer ausscheidende 1 At. Wasserstoff nimmt aus diesem x — El. auf, und macht x + El. frei, die durch den Schlussleiter der x — El. des Zinks zuströmt.]

Folgende Erfahrungen bestätigen dieses Gesetz annähernd; immer aber wurden auf 9 Theile (1 At.) im Galvanometer zersetztes Wasser etwas mehr als 32,2 Th. (1 At.) Zink in jeder Zelle der Batterie gelöst, wegen nicht ganz zu beseitigender rein chemischer Wirkung.

Bei Anwendung einer constanten Daniell'schen Batterie mit amalgamirtem Zink wurden auf 9 Th. zersetztes Wasser in jeder Zelle 33,6 Zink gelöst. JACOBI.

Bei Batterien mit nur einer Flüssigkeit findet ein gröfserer Zinkverlust statt; je nach der Art der Batterie und der angewandten Flüssigkeit ergeben sich folgende Verschiedenheiten, wobei F den FARADAY'schen Apparat mit doppelter Kupferfläche (S. 376) und Tg den gewöhnlichen Trogapparat mit einfacher Kupferfläche, QZ. die Oberfläche der Platten, in Quadratzollen, PZ die Zahl der Plattenpaare, 1 Tr. die Zahl der Atome Zink, welche, während ein Atom Wasser zersetzt wurde, sich in 1 Trog gelöst hatten, und Tot. die Zahl der in sämmtlichen Trögen des Apparates gelösten Zinkatome bezeichnet. Bei beiden Batterien wurde ein Gemisch von 200 Maafs Wasser, 4,5 Maafs Vitriolöl und 4 Maafs concentrirter Salpetersäure angewandt.

	QZ.	PZ.	1 Tr.	Tot.	QZ.	PZ.	1 Tr.	Tot.	QZ.	PZ.	1 Tr.	Tot.
F	3	40	2,25	88,4	4	20	3,7	74	4	10	6,76	67,6
Tg	4	40	3,54	141,6	4	20	5,5	110	4	10	15,5	155,0

Je nach der Flüssigkeit, welche man bei 40 Paaren des Faraday'schen Apparats anwendet, lösen sich auf 1 At. zersetztes Wasser in jeder Zelle Atome Zink: Bei 200 Maafs Wasser auf 8 M. conc. Salpetersäure 1,85 At.; auf 16 Salpetersäure 1,82; auf 32 Salpetersäure 2,1 At.; auf 16 M. conc. Salzsäure 3,8; auf 9 M. Vitriolöl 4,66; auf 16 M. conc. Salzsäure und 6 Salpetersäure 2,11; auf 4,5 M. Vitriolöl und 4 Salpetersäure 2,26; auf 9 M. Vitriolöl und 4 Salpetersäure 2,79 und auf 9 M. Vitriolöl und 8 Salpetersäure 2,26 At. Zink. Also ist Salpetersäure bei diesem Apparat am Vortheilhaftesten, und eine verschiedene Verdünnung derselben Säure hat keinen grofsen Einflufs auf das Verhältniss zwischen zersetztem Wasser und gelöstem Zink. Faraday.

Lässt man den Strom von ungefähr 4 Zink-Kupfer-Paaren in salpetersaure Silberlösung übertreten, so wird, wenn das einemal so viel Zink gelöst wird, wie das anderemal, jedesmal dieselbe Menge Silber ausgeschieden, die Auflösung des Zinks erfolge wegen Anwendung stärkerer oder wärmerer Säure schneller, und der Strom bewirke eine stärkere Ablenkung des Galvanometers, oder sie erfolge bei schwächerer und kälterer Säure langsamer, und der Strom bewirke eine geringere Ablenkung. In beiden Fällen geht dieselbe Menge El. über, nur in verschieden kurzer Zeit, und es wird daher gleich viel Silber ausgeschieden. Aehnliche Resultate giebt eine Säule von Kupfer, Platin und Salpetersäure. — Erbaut man eine Säule a von Blei- und Platin-Platten, und eine Säule b von Kupfer- und Platin-Platten, wobei sich das Gewicht der Bleiplatten zu dem der Kupferplatten verhält, wie ihr Atomgewicht = 103,8 : 32, lässt den durch Salpetersäure erzeugten Strom beider Säulen durch salpetersaure Silberauflösung in abgesonderten Gefäfsen gehen, und wartet, bis alles Blei und Kupfer gelöst ist, so hat sich in beiden Gefäfsen gleich viel Silber abgeschieden. Matteucci.

Da eine *Elektrisirmaschine* in einer gegebenen Zeit weit weniger El. liefert, als eine kleinplattige galvanische Kette, so bewirkt sie, der grofsen Spannung ungeachtet, nur schwierig Zersetzungen. Bei ihrer Anwendung verbindet man entweder die beiden Elektroden mit den 2 Belegen der el. Batterie, oder das eine mit dem Conductor, das andere mit dem Reibkissen oder dem Erdboden. Die übermäfsige Spannung der El. ist durch gröfsere Oberfläche der el. Batterie oder des Conductors, oder dadurch zu schwächen, dass man sie durch eine feuchte Schnur gehen lässt, so dass sie nicht mehr das Elektrolyt durchschlägt; und ihre geringe Menge ist beim Uebertritt in die Flüssigkeit durch schickliche Einhüllung des Elektrolytes bis auf einen kleinen Punct zu concentriren.

Wollaston schmelzte feine Silber- oder Gold-Dräthe in Siegellack oder Glas ein, so dass blofs die äufserste Spitze der Dräthe mit der Flüssigkeit in Berührung kam. Auf diese Weise zersetzte er mittelst ungefähr 100 Umdrehungen Wasser und in Wasser gelöstes schwefelsaures Kupferoxyd oder Quecksilbersublimat. Doch entwickelte sich bei der Zersetzung des Wassers an jeder Elektrode Sauerstoffgas und Wasserstoffgas zugleich, was wohl von der zu grofsen Spannung der El., welcher Wollaston nicht entgegenwirkte, abzuleiten ist. — H. Davy erhielt nach Wollaston's Methode die Zersetzung des in Wasser gelösten schwefelsauren Kalis, welches sich in 2 durch Amianth verbundenen Schalen befand, in 2 Stunden. Vergl. Gahn u. Hisinger (*Gilb.* 27, 311). — Bonnijol (*Bibl. univ.* 45, 213) zersetzte durch Reibungs- und auch durch atmosphärische El., welche er durch Dräthe von ½ Millimeter Durchmesser eintreten liefs, Wasser.

Ist nur der eine Drath mit Siegellack umgeben, so entwickelt sich in reinem Wasser blofs an diesem Knallgas, am andern gar nichts; je stärker die Funken, desto mehr Knallgas entsteht, und wenn die Funken verschwinden, entwickelt sich nur eine Spur Gas. Eine Glaubersalzlösung

entwickelt selbst bei kräftigen Funken nur eine Spur Gas. Also ist die Zersetzung des Wassers durch Maschinen-El. von der durch galvanische etwas verschieden. FARADAY.

Verbindet man feuchtes Lackmuspapier mit dem Leiter des Conductors der Elektrisirmaschine, und feuchtes Curcumapapier mit dem Leiter des Reibkissens, und verbindet beide Papiere mittelst eines 70 Fufs langen, mit Glaubersalzlösung befeuchteten Bindfadens, so erfolgt die Zersetzung (und also Röthung des Lackmuspapiers durch freigemachte Säure, und Bräunung des Curcumapapiers durch freigemachtes Alkali) ebenso stark, wie bei einer kürzeren Verbindung der beiden Papiere. Dieses hängt mit der grofsen Spannung der Maschinen-El. zusammen. Ebenso verhält es sich mit der Zersetzung des Iodkaliums. FARADAY.

Es bedarf nicht einmal einer förmlichen Schliefsung der el. Kette; bringt man feuchtes Lackmuspapier oder mit Iodkaliumlösung getränktes Papier mit dem Conductor oder feuchtes Curcumapapier mit dem Reibkissen einerseits in Verbindung und andererseits mit einem mit Glaubersalzlösung befeuchteten Bindfaden, der mit dem Erdboden (den Gasleitungsröhren Londons) zusammenhängt, oder ist selbst das mit dem Leiter des Conductors oder Reibkissens verbundene Papier isolirt, so erfolgt Zersetzung, indem der mit grofser Spannung auftretenden El. der Maschine die entgegengesetzte El. aus der ruhenden des Erdbodens oder der Luft entgegenkommt. In der von der Zuleitungsstelle entferntesten Spitze des Papiers zeigt sich daher die entgegengesetzte Reaction. — Führt vom Conductor eine Glaubersalzschnur zu Curcumapapier, welches mittelst eines Drathes mit den Gasleitungsröhren unter der Erde verbunden ist, so erfolgt Röthung durch die — El., welche vom Erdboden aus in die Flüssigkeit einströmt. Ebenso mit Lackmuspapier, auf dieselbe Weise mit dem Reibkissen in Verbindung gesetzt. Legt man 2 mit Glaubersalzlösung befeuchtete spitze Dreiecke mit ihrer schmalen Basis übereinander, und bringt sie zwischen die mit dem Conductor und Reibkissen verbundenen Leiter, so dass diese $\frac{1}{2}$ Zoll von den Spitzen der Papiere entfernt sind, so zeigt sich an beiden Spitzen Röthung, welche wieder verschwindet, wenn man die Spitzen umkehrt, so dass die Curcumaspitze dem positiven Leiter zugewandt ist. Auch kann man die 2 Papierdreiecke auf Glas legen und durch zwei 6 Zoll lange Glaubersalzschnüre mit den 2 Leitern verbinden. — Lösungen von Iodkalium und Bleizucker geben entsprechende Resultate. FARADAY.

Leitet man die Maschinen-El. mittelst einer feuchten Schnur, eines Drathes, oder kleiner Funken zu der in die Flüssigkeit tauchenden Elektrode, so bläuet sich eine mit Stärkmehl versetzte Iodkaliumlösung nach $\frac{1}{2}$ Umdrehung der Maschine, Glaubersalzlösung bewirkt Röthung des Lackmus- und Curcumapapiers nach 2 — 3, und Salzsäure entwickelt Chlor, und Kupfervitriol setzt Kupfer an die Silberkathode ab nach 20 Umdrehungen. FARADAY.

Wässriges Iodkalium, in einer kleinen U-Röhre, in welche die von Conductor und Reibkissen ausgehenden Platindräthe tauchen, färbt sich im positiven Schenkel gelb. HENRICI (*Pogg.* 47, 431).

Einfluss der Spannung des el. Stroms auf die Zersetzung.

[Je leichter die Durcheinanderschiebung der Atome in der Flüssigkeit vor sich geht, sowohl wegen ihrer besonderen Natur, als auch wegen der geringeren Dicke der zwischen den Elektroden befindlichen Flüssigkeitsschicht, einer desto geringeren Spannung bedarf der el. Strom, um einzudringen, eine desto gröfsere Menge der Ell., welche aus der gegebenen El.-Quelle auszuströmen vermag, geht in die Flüssigkeit über, und desto mehr Flüssigkeit wird in einer gegebenen Zeit zersetzt. Hat jedoch, z. B. durch Vermehrung der Zahl der Paare, die Spannung den Grad erreicht, dass sämmtliche sich in einer gegebenen Zeit aus der El.-Quelle entwickelnde El. in die Flüssigkeit überzutreten vermag, so dass das Galvanometer einerlei Ablenkung zeigt, die Kette sei durch einen

metallischen Leiter, oder durch eine Flüssigkeit geschlossen, so kann eine weitere Verstärkung der Spannung die Zersetzung nicht weiter vermehren].

Wässriges Iodkalium ist durch einen Strom von der geringsten Spannung zersetzbar; hierauf folgen: geschmolzenes Chlorsilber, geschmolzenes Einfach-Chlorzinn, geschmolzenes Chlorblei, geschmolzenes Iodblei, Salzsäure haltendes Wasser, Schwefelsäure haltendes Wasser. Dass sich das Chlorblei leichter zersetzt als das Iodblei, ist wohl auch von der gröfsern Affinität der Platinelektrode zum Chlor, als zum Iod abzuleiten. FARADAY.

Halten die Zellen a und b (*App* 30) verdünnte Schwefelsäure von 1,25 spec. Gew., ist o, p und i Platin, g amalgamirtes Zink und h eine Platinplatte, auf welche mit Iodkaliumlösung befeuchtetes Papier gelegt wird, auf welches das Ende des Platindrathes i kommt, so wird das Iodkalium fortwährend zersetzt, während sich an den in b tauchenden 2 Platinplatten selbst in mehreren Tagen keine Blase zeigt; auch wenn man bei h das Papier beseitigt und metallische Verbindung herstellt, zeigt sich in b keine Spur von Gasentwickelung; eben so wenig, wenn die Zelle b statt Schwefelsäure wässriges Kali hält. Wenn man jedoch zur Schwefelsäure in a ein wenig Salpetersäure fügt, tritt an den Platinplatten in b in 12 Secunden Gasentwickelung ein, weil die zugesetzte Salpetersäure dem el. Strom eine gröfsere Spannung ertheilt. FARADAY.

Bringt man in den Strom eines einfachen Paares von amalgamirtem Zink und Platin, welche in Kochsalzlösung tauchen, 2 auf Platinplatten liegende Papiere, das eine mit Iodkaliumlösung befeuchtet, das andere mit Glaubersalzlösung, letzteres zwischen feuchtes Lackmus- und Curcuma-Papier geschichtet, und schliefst man durch einen gekrümmten Platindrath, dessen Enden auf den 2 Papieren ruhen, die Kette, so zeigt sich blofs Zersetzung des Iodkaliums, nicht des Glaubersalzes, auch nicht, wenn man das Iodkaliumpapier entfernt, und an seiner Stelle metallische Verbindung herstellt. Ersetzt man die eine Platinplatte durch eine Schale, in welcher Salpeter oder Chlorblei geschmolzen erhalten wird, und befindet sich die Zink- und Platin-Platte in verdünnter Schwefelsäure, so zersetzt sich das Iodkalium, aber nicht der Salpeter oder das Chlorblei; dagegen wird geschmolzenes Chlorsilber gleich dem Iodkalium zersetzt. Also können Wasser, Glaubersalzlösung, Chlorblei und Salpeter Ströme von zu geringer Spannung hindurchlassen, ohne zersetzt zu werden. FARADAY.

Der Strom von 1 Paar zersetzt das Wasser nicht, und bewirkt doch Ablenkung des Galvanometers; schwächt man den Strom einer 10paarigen Batterie durch eingeschalteten dünnen langen Drath so weit, dass er dieselbe Ablenkung hervorbringt, wie der Strom von 1 Paar, so verhält er sich gegen Wasser gleich diesem. Also gehen schwache Ströme durchs Wasser ohne Zersetzung. JACOBI.

Allerdings erhält man bei Ueberführung eines schwachen Stroms in eine wässrige Flüssigkeit mittelst Platinplatten kein Gas; dennoch wird das Wasser zersetzt, aber so langsam, dass das auf einer so grofsen Oberfläche frei werdende Wasserstoff- und Sauerstoff-Gas sie theils als eine Hülle umgiebt, theils vom Wasser verschluckt wird. Auch bei Anwendung von 2 feinen Platindräthen erhält man keine Gasblase. Besteht aber die eine Elektrode aus einer Platinplatte, die andere aus einem feinen Platindrath, nach WOLLASTON's Methode (S. 387) bis auf die Spitze in Glas eingeschmolzen, so entwickelt sich an diesem bei Anwendung eines Zink-Platin-Paares in Kochsalzlösung Gas, doch nur kurze Zeit; die Gasentwickelung erneuert sich sowohl bei noch stärkerer Vergröfserung der Fläche der breiteren Elektrode, als auch bei Umdrehung des Stroms. Das Gas zeigt sich an der feinen Elektrode, weil die Absorption des Gases an der breiten sehr erleichtert ist. Bei gleicher Oberfläche der Elektroden wird die positive durch eine Hülle Sauerstoff

negativ und die negative durch eine Hülle Wasserstoff positiv und schwächt dadurch den ursprünglichen Strom (s. secundäre Stömung), so dass das Wasser blofs so langsam zersetzt wird, als Absorption erfolgt. — Auch schwefelsaures Natron lässt sich mittelst solcher Elektroden von sehr ungleicher Oberfläche durch ein Zink-Platin-Paar in Kochsalzlösung zersetzen. ANDREWS (*Pogg.* 41, 166). — Auch GROVE (*Pogg.* 48, 305) folgert aus seinen Versuchen, dass Wasser den elektrischen Strom nicht leitet, wenn es nicht zugleich zersetzt wird.

Der Strom von einem Paar von amalgamirtem Zink und Platin in verdünnter Schwefelsäure, wie stark sie auch sei, zersetzt Iodkalium, aber nicht [sichtbar] Säure haltendes Wasser, oder wässriges salpetersaures Silberoxyd; auch wenn die Platten in verdünnte Schwefelsäure tauchen, zersetzen sich letztere 2 Flüssigkeiten nicht, wohl aber, wenn der verdünnten Schwefelsäure in der Erregungszelle etwas Salpetersäure zugefügt ist. Aber der Strom einer Zink- und Kupfer-Platte, von 1 Quadratmeter Oberfläche in verdünnter Schwefelsäure, ohne alle Salpetersäure, zersetzt ebenfalls das salpetersaure Silber, weil dieses grofse Paar mehr El. entwickelt. Also hängt die Zersetzung blofs von der Quantität der El. ab. MATTEUCCI. [Dass aber die Spannung grofsen Einfluss hat, ergiebt sich daraus, dass bei der Vereinigung mehrerer, noch so kleiner Plattenpaare jedes Elektrolyt zersetzt wird].

Bestehen die in gesäuertes Wasser tauchenden Elektroden, statt aus Platin, aus oxydirbarern Metallen [deren Affinität zum Sauerstoff die Zersetzung des Wassers begünstigt], so lässt sich nach HENRICI durch den Strom eines Paares Zink, verdünnte Schwefelsäure, Kupfervitriol, Kupfer das Wasser zersetzen und Wasserstoffgas entwickeln, und mit der Menge des in 1 Stunde erhaltenen Gases steigt die Ablenkung des Galvanometers, wie folgt:

Elektroden:	Platin	Silber	Kupfer	Messing	Stahl	Zinn	Zink
C.Centimeter Wasserstoffgas	0	0,3	12	19	34	36	72
Sinus des Ablenkungswinkels	0° 1′	0° 6′	0° 8′	0° 18′	8° 26′	9° 11′	28° 17′

Ohne Zweifel findet auch bei Platin einige Wasserzersetzung statt, weil sich aber der Sauerstoff nicht mit dem Platin verbindet, so wird sie erlangsamt. HENRICI.

Hierher gehören auch die (S. 356 bis 361) angeführten Versuche.

Der sowohl in Quantität als Spannung sehr schwache thermoelektrische Strom zersetzt, wenn die Elektroden aus Platin bestehen, zwar ein wenig das wässrige salpetersaure Silberoxyd, aber nicht die Salze des Kupfers, Bleis, Zinns oder Zinks, in welchen auch Elektroden von Gold oder Silber nicht wirken. Bestehen dagegen die Elektroden aus demselben Metalle, welches in der Lösung enthalten ist, so erfolgt die Zersetzung leicht; z. B. salpetersaures Silberoxyd mit Elektroden von Silber, Kupfervitriol mit Kupfer, salzsaures Zinnoxydul mit Zinn, Bleizucker mit Blei. Platindräthe in Platinlösung sind ohne Wirkung. Ein Thermostrom geht in eine Kochsalzlösung am besten mittelst Dräthe von Zink, Zinn, Blei oder Eisen über, minder gut durch Kupfer, schwer durch Silber, gar nicht durch Platin. Gleich dem thermoelektrischen Strom wirkt der schwache Strom, den man erhält, wenn Schale a (*App.* 2) Kali, Schale b Salpetersäure und Amianthdocht h Kochsalzlösung enthält, und wenn in a und b Platindräthe tauchen, die mit den Dräthen jener Metalle verbunden sind. BECQUEREL. [Hier hat die El. keine Affinität zu überwinden, weil, so viel Metall an der Kathode ausgeschieden wird, sich an der Anode wieder mit Sauerstoff und Säure vereinigt, sondern sie hat blofs das Durcheinanderschieben der Atome zu veranlassen].

In den folgenden Versuchen wurde untersucht, in welchem Verhältnisse die Zersetzung verschiedener Flüssigkeiten und also auch die Quantität des Stroms mit der Zahl der Plattenpaare zunimmt:

Bei A wurde die Zink-Kupfer-Säule mit Salmiaklösung aufgebaut, bei B mit Salpeter-Schwefel-Säure-haltendem Wasser, und bei C mit Brunnenwasser; bei D wurde eine Batterie von Zink-Platin in verdünnter Schwefelsäure angewendet. — Die Flüssigkeit in der Zersetzungszelle war destillirtes Wasser = Aq, oder eine Auflösung von 1, 4, 8 oder 10 Th. Salmiak in 100 Th. Wasser = Sm 1, Sm 4, Sm 8, Sm 10, oder gesättigte Salmiaklösung = Sm g, oder verdünnte Schwefelsäure = Sf, oder eine Lösung von 1 Th. Zinkvitriol in 100 Th. Wasser = ZV, oder wässriges Iodkalium = JK. — PZ bedeutet die Zahl der angewendeten Paare.— Die Grade bei A, B, C geben die Ablenkung des Galvanometers an; die Zahlen bei D die relative Menge des aus der Iodkaliumlösung entwickelten Wasserstoffgases. MATTEUCCI.

A

PZ	Aq	Sm 1	Sm 4	Sm 10	Sf.
8	½°	5°	8°	9°	10°
16	½	12	17	21	27
24	1	15	19	26	27
32	3	16	22	27	27
40	3	18	27	27	27

B

Aq	Sm 1	Sm 8	Sm g
1°	7°	15°	38°
2	14	34	60
3	22	40	
6	25	60	
6	33	74	

C

PZ	Aq	Sm g	ZV
10	1½°	14°	2°
20	1½	17	3
30	2	18	7
40	2	15	8
50	3	12	7
60	3	11	7

D

PZ	JK
1	1
2	8
3	17,5
4	65

Zu den folgenden Versuchen von JACOBI und WALKER diente DANIELL's constante Batterie. Es wurde die Menge von Knallgas in Maafsen bestimmt, welche sich in der Zersetzungszelle in gleicher Zeit entwickelte, je nachdem bald mehr bald weniger Paare verbunden waren. Bei JACOBI's Versuchen und den unter a und b angeführten von WALKER hielt die Zersetzungszelle Schwefelsäure haltendes Wasser, bei c destillirtes.

JACOBI

PZ		PZ	
2	1	8	54
3	12	9	59
4	22	10	67
5	33	11	68
6	42	12	75
7	49	13	80

WALKER

PZ	a		b		c
20	1	—	1	—	
40	1,2	—	1,06	—	1
60	1,3	—	1,06	—	1,57
80	1,4	—	1,12	—	2,13
100	1,5	—	1,12	—	3,47
120	1,55	—	1,12	—	3,88
140	1,5	—	1,16	—	6,60
160	1,5	—	1,19	—	8,25

Einfluss der chemischen Natur der Elektrolyte auf ihre Zersetzung.

Die [scheinbare] el. Leitungsfähigkeit der Flüssigkeiten, d. h. ihre Zersetzungsfähigkeit durch den el. Strom wird gewöhnlich dadurch bestimmt, dass man sie nebst dem Galvanometer in den Kreis eines el. Stromes von constanter Spannung bringt, und untersucht, um wieviel die Quantität des tromes (die Ablenkung am Galvanometer) durch die Einschaltung der Flüssigkeit vermindert wird. Die in die Flüssigkeit tauchenden Dräthe oder Platten müssen jedesmal gleichweit von einander entfernt sein. Die Differenzen der Leitungsfähigkeit fallen um so gröfser aus, je geringere Spannung der el. Strom hat, und verschwinden um so mehr, je gröfser die Spannung.

Die geringe Leitungsfähigkeit des reinen Wassers wird durch Auflösen anderer Stoffe in demselben bedeutend vermehrt (S. 274, b).

Der (sehr schwache) thermoelektrische Strom eines Antimon-Wismuth-Paares wird sehr gut geleitet von der wässrigen Lösung des gelben Schwefelkaliums, vom Gemisch der Untersalpetersäure mit gleichviel Wasser, von rauchender rother Salpetersäure und von einem Gemisch von 1 Maafs Vitriolöl mit 2 Maafs concentrirter Kupfervitriollösung; ziemlich gut wird er geleitet von gelber Salpetersäure, und von einem Gemisch von 2 Maafs Vitriolöl und 1 Maafs Wasser; — schwach von Salpetersäure, die durch Kochen von aller Untersalpetersäure befreit wurde, und von Vitriolöl; — sehr schwach von concentrirter Kalilösung; nicht von wasserfreier Untersalpetersäure. Faraday.

Das Leitungsvermögen des Platins ist 2546680 mal gröfser, als das einer gesättigten Kupfervitriollösung. Setzt man letzteres = 1, so ist das eines Gemisches von 1 Maafs der Lösung mit 1 Maafs Wasser = 0,64, mit 2 Maafs Wasser = 0,44, mit 4 Maafs Wasser = 0,31; das einer gesättigten Zinkvitriollösung ist 0,417; das eines Gemisches von Wasser mit $\frac{1}{20000}$ Salpetersäure 0,015 und das des reinen Wassers 0,0025. Pouillet.

Der Strom einer 40 paarigen Batterie gibt, durch reines Wasser geleitet, in derselben Zeit nur $\frac{1}{15}$ so viel Knallgas, als wenn die Zersetzungszelle verdünnte Schwefelsäure hält. Faraday. — Das Wasser wird durch Verbindung mit Schwefelsäure viel reichlicher zersetzbar, als durch Sättigung mit Kochsalz. Henrici.

Der Strom eines Zink-Kupfer-Paares in gesättigter Kochsalzlösung, mittelst 2 vergoldeter Messingplatten in folgende Flüssigkeiten übergeführt (sämmtliche Lösungen sind gesättigt), bewirkt folgende Ablenkungen des eingeschalteten Galvanometers: Reines Wasser ½°, Bleizucker 3 — 4°, schwefelsaures Kali oder Natron, Salpeter, Chlorcalcium oder Chlorblei 5°, chlorsaures Kali 7°, Borax, Chlormangan, weinsaures Kali, Brechweinstein, essigsaures Natron oder benzoesaures Kali 10°, kohlensaures Kali oder Natron 11°, Eisenvitriol, salpetersaures Bleioxyd oder essigsaures Kali 12°, kleesaures Kali 13°, wässriges Ammoniak von 0,980 spec. Gewicht oder Weinsäure 15°, Einfach-Chlorzinn 10 — 20°, Alaun oder Kupfervitriol 20°, Zinkvitriol 22°, verdünnte Phosphorsäure 23°, starker Essig 25°, Gemisch von 1 Th. Vitriolöl und 4 Th. Wasser 28°, salpetersaures Quecksilberoxyd 30°, engl. Vitriolöl 30 — 32°, salpetersaures Silberoxyd (Lösung nicht völlig gesättigt) 35°, verdünnte Salpetersäure, Salmiak oder Anderthalb-Chloreisen 42°, Zweifach-Chlorplatin 45°, verdünnte Salzsäure 50°. — Wird eine gröfsere Zink-Kupfer-Fläche durch Kochsalzlösung erregt, so sind die Ablenkungen stärker, aber die Differenzen bei den verschiedenen Flüssigkeiten geringer. Pfaff (*Schw.* 55, 258).

Der Strom derselben Batterie bewirkt, je nachdem er durch Säure von dieser oder jener Natur und Concentration geleitet wird, nach Matteucci folgende Ablenkungen:

	Sp. Gw.	Galv.	Sp. Gw.	Galv.	Sp. Gw.	Galv.
Schwefelsäure	1,850	35°	1,022	36°	1,010	36°
Salpetersäure	1,180	57	1,029	47	1,015	37
Salzsäure *)	1,260	58	1,027	50	1,015	57

Beträgt die Ablenkung bei 1 Salmiak auf 100 Wasser 12°, so beträgt sie bei 2 Salmiak 22, bei 3 : 26, und bei 4 Salmiak 27°. — Beträgt sie bei 1 Zinkvitriol auf 100 Wasser 3°, so ist sie bei 2 Vitriol 5, bei 3 : 6,5, bei 4 : 8, bei 5 : 13, bei 6 : 17, bei 7 : 23 und bei 8 Vi-

*) Da es keine Salzsäure von 1,26 spec. Gew. giebt, so wäre es möglich, dass die bei der Salzsäure stehenden Zahlen der Salpetersäure angehören, und umgekehrt; vgl. (*Ann. Chim. Phys.* 66, 243).

triol 24°. — Zeigt die Lösung von 1 Salmiak in 100 Wasser 12° Ablenkung und die von 1 Salpeter in 100 Wasser 8°, so zeigt die Lösung von 1 Salmiak und 1 Salpeter in 100 Wasser 12 + 8 = 20°. Dieselbe einfache Addition findet bei anderen wässrigen und weingeistigen Lösungen statt. — Bringt man daher zu einer kalt gesättigten Salpeterlösung, welche 21° Ablenkung giebt, noch 1 Salmiak, so steigt sie auf 26; und hierzu noch 1 Kupfervitriol steigert sie auf 30°. Matteucci.

Eine constante Batterie von 8 Paaren amalgamirtem Zink, Kupfer und verdünnter Salpeter-Schwefel-Säure giebt folgende Ablenkungen; sämmtliche Lösungen halten auf 100 Th. Wasser 1 Th. Salz: Reines Wasser ½°, Eisenvitriol, Bleizucker oder essigsaures Morphium 2, Iodkalium oder Kupfervitriol 3, doppelt kohlensaures Kali, Salpeter oder Chlorcalcium 5, doppelt kohlensaures Natron oder salpetersaures Silberoxyd 6, kohlensaures Ammoniak 7, einfach kohlensaures Kali oder Natron 8, Kochsalz 10 und Salmiak 12°. Matteucci.

Je nachdem man folgende Salze in wässrigem Fluss oder in gesättigter Auflösung in den Strom bringt, geben sie folgende Ablenkungen: Bleizucker 16 und 16°; Chlorcalcium 45 und 44°; Alaun 42 und 42°; Zinkvitriol 43 und 42°. Also ist die Ablenkung gleich oder bei dem geschmolzenen Salze ein wenig stärker. — Giebt die gesättigte Lösung des Salpeters 30° und die des chlorsauren Kalis 38°, so giebt der geschmolzene Salpeter eine von 42 auf 55 steigende, und das geschmolzene chlorsaure Kali eine von 40 auf 47, dann, wenn sich feste Materie abzuscheiden anfängt, auf 55° steigende Ablenkung. Matteucci.

Ein durch Wasser erregtes Zink-Kupferpaar giebt bei Elektroden von Kupfer einen stärkern Strom durch verdünnte Schwefelsäure, als ein mit verdünnter Schwefelsäure erregtes durch Wasser. Buff.

Einfluss der Temperatur und der Compression des Elektrolyts auf die Zersetzung.

Erhitztes Wasser wird reichlicher durch den el. Strom zersetzt, als kaltes. Gay-Lussac u. Thenard. — Die Ablenkung des Galvanometers nimmt mit der Erhitzung des Elektrolyts bedeutend zu, doch erreicht diese Zunahme ihre Gränze bei einer gewissen Temperatur, die um so höher liegt, je schlechter das Elektrolyt leitet. Bei nachherigem Erkalten behält es die durch Erhitzen erlangte bessere Leitkraft noch ein wenig. Matteucci. — Bei einem gröfseren, über 1 Zoll Durchmesser betragenden, Volumen des Wassers ist der Einfluss der Wärme unmerklich. Ein sehr schwacher Strom von 12° wird durch Glühen der beiden in verdünnte Schwefelsäure eintauchenden Platinplatten, oder auch blofs der negativen auf 30° verstärkt, während Erhitzen der positivon allein nichts nützt. Eben so mit verdünnter Salpetersäure, bei der die Ablenkung durch Erhitzen der negativen Elektrode von 12 auf 80° erhöht wird. Delarive. [Die Erhitzung entwickelt vielleicht die die negative Elektrode reichlich bedeckenden und den Uebergang der El. hindernden Wasserstoffgasblasen]. — Auch die Erhitzung der positiven Elektrode vermehrt die Ablenkung der Nadel. Faraday. — Die Erhitzung der positiven Elektrode vermehrt blofs dann den Strom, wenn sie bis zum Kochen der Flüssigkeit gesteigert wird, und die Erhitzung wirkt blofs durch Erschütterung, welche von der negativen Elektrode die dahin geführten Bestandttheile [Gasblasen] entfernt; daher wird die Ablenkung auch durch einen der negativen Elektrode ertheilten Stofs vermehrt. Vorsselman de Heer (*Pogg.* 49, 109).

Die Zersetzung des Wassers findet in einer 2 Platindräthe haltenden zugeschmolzenen Glasröhre noch statt, wenn sich das Wasser durch das angehäufte Knallgas unter einem Drucke von 11 Atmosphären befindet, und die Ablenkung des Galvanometers nimmt hierbei sogar ein wenig zu. Jacobi. Die Gasentwickelung dauert sogar noch fort, wenn sich das Wasser unter einem Drucke von 150 Atmosphären befindet, bis endlich die Röhre zersprengt wird. Degen (*Pogg.* 38, 454).

Einfluss der Volumverhältnisse des Elektrolyts auf die Zersetzung.

Leitet man den Strom von 2 Zink-Platin-Paaren, durch verdünnte Schwefelsäure erregt, mittelst zweier Platinplatten in verdünnte Schwefelsäure, so ist der Strom gleich stark, die Platinplatten seien nur um eine Papierdicke oder 6 Zoll von einander entfernt. Faraday. [Bei reinem Wasser würde wohl ein Unterschied wahrzunehmen gewesen sein].

Je kürzer die Flüssigkeitsschicht ist, die der Strom zu durchlaufen hat, desto gröfsere Ablenkung bewirkt er. Die Zunahme der Ablenkung mit Verkürzung der Schicht ist um so bedeutender, je schlechter die Flüssigkeit leitet [je schwieriger sie die Durcheinanderschiebung gestattet]. Wenn jedoch einmal der Strom durch Vermehrung der Plattenpaare sein Maximum erreicht hat, so nimmt die Ablenkung durch Annäherung der Elektroden nicht weiter zu. Matteucci.

Bei gleicher Entfernung der Elektroden nimmt die Ablenkung bis zu einem gewissen Puncte zu, wenn man der Flüssigkeit eine gröfsere Breite und Höhe ertheilt; bei zu starker Vergröfserung dieser Dimensionen nimmt sie wieder ab. Die Ablenkung ist stärker, wenn die + El. durch den dünnern Theil der Flüssigkeit einströmt und die — El. durch den breitern, als umgekehrt. Matteucci.

Einfluss der chemischen Natur der Elektroden auf die Zersetzung.

Je mehr die Elektrode Neigung hat, sich mit dem Bestandtheile der Flüssigkeit zu vereinigen, welcher sich an ihr vermöge des el. Stroms abzuscheiden hat, desto leichter erfolgt die Zersetzung.

Setzt man die Quantität des el. Stroms eines Zink-Kupfer-Paares in verdünnter Schwefelsäure bei guter metallischer Verbindung = 1000, so beträgt sie folgende Gröfsen, wenn der Strom mittelst folgender Elektroden in folgende Flüssigkeiten geleitet wird: Zinkplatten in Wasser 0,8, in rauchendem Vitriolöl 64,7, in einem Gemisch aus 1 Th. Vitriolöl und 3 Th. Wasser 851; Platinelektroden in Salzsäure 2,6, in Salpetersäure 17,7, in Salpeter-Salzsäure 338,3. Also leisten Flüssigkeiten, die nicht chemisch auf die Elektroden wirken, den gröfsten Wiederstand. Fechner.

Halten die Becher a, b (*App.* 2) verdünnte Schwefelsäure, besteht o aus Zink und p aus Kupfer, und g h i aus einem der folgenden Metalle, so entwickelt sich am Ende p kein Wasserstoffgas, wenn g h i aus Platin besteht, wenn es Gold ist nur eine Spur; hierauf folgen Silber, dann Kupfer, dann Zinn, dann Eisen, dann Zink, welches am meisten Wasserstoff liefert. Halten jedoch die 2 Becher Ammoniak, so ist die Ablenkung stärker, wenn g h i Kupfer, als wenn es Eisen ist. De la Rive.

Führt Zink die + El. eines Zink-Platin-Paares in verdünnte Schwefelsäure über, so hat der Strom dieselbe Quantität, wie bei metallischer Schliefsung ohne Flüssigkeit. Faraday. Vergl. (S. 390).

Einfluss der Oberfläche der Elektroden auf die Zersetzung.

Elektroden von geringer Oberfläche entwickeln aus gesäuertem Wasser in gleicher Zeit eben so viel Knallgas, wie die von grofser. Faraday. Nur, wenn bei einem reichlichen Strome der Uebergangspunct zu klein ist, nimmt die Zersetzung ab; so giebt eine aus 10 Paaren bestehende Daniell'sche Batterie in 1 Minute 2,7 CZoll Knallgas, die Elektroden seien breite Platinplatten oder Dräthe; sind aber letztere bis auf $^{1}/_{4}$ Zoll mit Harz überzogen, so geben sie nur 2,3 CZ. und sind sie bis auf die Spitze bekleidet, nur 0,8 CZ., wobei das Gas mit einer gewissen Kraft in die Flüssigkeit getrieben wird. Daniell. — Umgekehrt wird bei Strömen von geringerer Quantität die Zersetzung durch Verkleinerung der Elektroden, und also Concentration des Stroms, vermehrt. Wollaston, Matteucci. Auch zeigt sich stärkere Ablenkung, wenn die + El.

durch eine dünnere, die —El. durch eine breitere Elektrode geht, als umgekehrt [weil sich an der negativen Elektrode mehr Gas entwickelt]. MATTEUCCI.

Zersetzung der Verbindungen im Einzelnen.

NICHOLSON und CARLISLE entdeckten die Zersetzung des Wassers; HISINGER u. BERZELIUS die der Salze, H. DAVY die der Alkalien.

Wasser.

Der el. Strom wirkt leichter auf Wasser, welches sich in einem Amianthdocht befindet, als auf eine gleich lange und dicke, in einer U-Röhre befindliche Wassersäule. H. DAVY.

Viele Stoffe, die sich in Wasser lösen, begünstigen seine Zersetzung (S. 392), aber bei einer stärkeren Säule erhält man in derselben Zeit gleich viel Knallgas, das Wasser sei mit wenig oder mäfsig viel Schwefelsäure gemischt, oder halte Kali, Natron, kohlensaures Kali, schwefelsaures Ammoniak mit überschüssigem Ammoniak, oder schwefelsaures Natron gelöst. Verdünnte Schwefelsäure von 1,25 bis 1,336 sp. Gew. eignet sich am besten; die von 1,495 sp. Gewicht liefert etwas mehr Gas, weil sie weniger Sauerstoffgas gelöst behält; bei noch stärkerer Säure, z. B. 2 Maafs Vitriolöl auf ein Maafs Wasser erhält man auf 2 Maafs Wasserstoffgas nur 0,57 M. Sauerstoffgas, wohl weil die prädisponirende Affinität der Schwefelsäure die Bildung von Wasserstoff-Hyperoxyd begünstigt. FARADAY. Auch CONNELL erhielt mit diesen verschiedenen Lösungen, auch mit der der Boraxsäure, immer dieselbe Menge Knallgas.

Ist Wasser mittelst einer Blase in 2 Abtheilungen getrennt, in deren jede die Elektrode einer starken Säule taucht, so steigt das Wasser in der negativen Abtheilung und sinkt in der positiven. PORRET.— Dieses zeigt sich nur bei destillirtem und Fluss-Wasser, welche schlecht leiten, nicht bei Salzauflösungen, und ist von dem Widerstande abzuleiten, welchen das Wasser dem Durchgang der + El. entgegensetzt. DELARIVE. — Im Gegentheil: Dieses zeigt sich nur bei Wasser, welches ein Salz gelöst enthält, durch dessen Zersetzung sich in der negativen Abtheilung Alkali, in der positiven Säure ansammelt, und das Steigen des Wassers ist nicht unmittelbare Folge des el. Stroms, sondern wird nur durch Endosmose veranlasst. DUTROCHET (*Pogg.* 28, 36). Vgl. SCHWEIGGER (*Schw.* 16, 383).

Das nicht von Luft befreite Wasser giebt vermöge seines Gehaltes an Stickgas in dem positiven Goldbecher Salpetersäure, deren Menge immer mehr zunimmt, und in dem damit durch Amianth verbundenen negativen Goldbecher Ammoniak, dessen Menge bald ein Maximum erreicht, indem sich der Stickstoff an der Anode mit dem Sauerstoff an der Kathode mit dem Wasserstoff vereinigt. Macht man die Glocke, unter welcher sich die Goldbecher befinden, luftleer, füllt sie mit Wasserstoffgas, und macht sie wieder luftleer, so erzeugt sich im Wasser weder Säure noch Ammoniak. H. DAVY.

Bei Anwendung von Platinelektroden erhält man auf 2 Maafs Wasserstoffgas nicht ganz ein Maafs Sauerstoffgas; denn letzteres wird reichlicher vom Wasser absorbirt, theils weil seine Blasen kleiner sind, theils weil das Wasser überhaupt mehr Sauerstoffgas als Wasserstoffgas dem Volumen nach zu verschlucken vermag; vielleicht bildet sich auch in der Nähe der Anode etwas Wasserstoffhyperoxyd. Auch enthält das Knallgas etwas Stickgas, was im Wasser gelöst gewesen war. FARADAY. — Blofs im Anfange der Zersetzung fehlt im Knallgas etwas Sauerstoffgas, weil sich der + Platindrath oberflächlich oxydirt; die späteren Antheile Knallgas halten das Sauerstoffgas fast genau im rich-

tigen Verhältnisse. Sind beide Platinplatten zuvor gereinigt (durch glühendes Reiben mit Kalihydrat, Tauchen in kochendes Vitriolöl und Waschen mit Wasser bei abgehaltener Luft), so entwickelt die — Platte sogleich Gas, die + Platte erst nach einigen Secunden, weil die ersten Mengen Sauerstoff vom Platin zurückgehalten werden; waren dagegen die Platinplatten der Luft einige Zeit ausgesetzt gewesen, so entwickelt sich an der + Platte sogleich Gas, weil sie schon oberflächlich oxydirt ist, an der — Platte oft erst nach 20 Secunden, weil der sich zuerst entwickelnde Wasserstoff das Platinoxyd zu desoxydiren hat. De la Rive.

Reiner Platindrath, in verdünnter Schwefelsäure, schnell abwechselnd als + und — Elektrode wiederholt dienend, bedeckt sich mit einem schwarzen Pulver von fein vertheiltem metallischen Platin; denn während das Platin die + El. zuleitet, nimmt es von dem ausgeschiedenen Sauerstoff eine Spur auf, und erzeugt Oxyd, welches dann, wenn es als Kathode dient, durch den Wasserstoff zu pulvrigem Platin reducirt wird. — Besteht die Platinelektrode a aus einem dünnen Drath, die Platinelektrode b aus einer breiten Platte, so entwickelt sich aus Schwefelsäure-Wasser in dem Falle Sauerstoffgas und Wasserstoffgas im Maafsverhältnisse von 1 : 2, wenn a als Anode dient, weil die kleine Platinfläche nur wenig Sauerstoff aufnehmen kann; dient umgekehrt b als Anode, so fehlt es an Sauerstoffgas; und dient b dann wieder als Kathode, so fehlt es an Wasserstoffgas, weil ein Theil Wasserstoff zur Reduction des auf b erzeugten Oxydes verbraucht wird; daher dauert es auch bei dem als Anode gebraucht gewesenen Platin einige Secunden bis sich an ihm, wenn es die — El. zuführt, Wasserstoffgas entwickelt, weil die ersten Antheile an den Sauerstoff des Platinoxyds treten. Aus dieser Fähigkeit des Platins, Sauerstoff oberflächlich aufzunehmen, erklärt es sich, warum es sich gegen Gold positiv verhalten kann, wie Peclet angiebt. Golddrath als Anode in verdünnter Schwefelsäure färbt sich röthlich durch Oxydation, und erhält dann bei Vertauschung der Pole durch Reduction des Goldes eine pulvrige Oberfläche. Delarive (*Pogg.* 46, 489, und ausführlicher *Pogg.* 54, 378).

Um schnell abwechselnde entgegengesetzte Ströme auf eine Flüssigkeit wirken zu lassen, dient Clarke's magnetoelektrischer Apparat (oder Daniell's constante Batterie, mit einem Commutator verbunden). Um die Quantität des Stroms zu erfahren, dient ein in die Kette eingeschaltetes Breguet'sches Thermometer; je weniger der Strom durch die Flüssigkeit und die Elektroden aufgehalten wird, desto höher ist seine Temperatur = T. Die dem Versuch unterworfenen Flüssigkeiten sind: 1 Maafs Vitriolöl auf 9 M. Wasser = V, und 1 Maafs Salpetersäure auf 9 M. Wasser = N. Das jedesmal in einem Zeitraume von 5 Minuten entwickelte Gemenge von Wasserstoffgas und Sauerstoffgas = G. Der nach der successiven Verpuffung sämmtlichen Gases erhaltene Rückstand = R. Es ergiebt sich Folgendes:

2 Platindräthe in N geben im Anfang 1,5 CZoll G (in 5 Minuten), T 20°; nach 20 Minuten 0,7 CZ. G (in 5 Minuten), T 33°; nach 40 Minuten blofs 0,05 CZ. G, und bald darauf hört alle Gasentwickelung auf, T 35°; die Dräthe sind völlig mit schwarzem Pulver von fein vertheiltem Platin bedeckt. Das erhaltene Gas beträgt im Ganzen 7 CZ., lässt nach dem Verpuffen 0,65 CZ. R, ein Gemenge von Sauerstoffgas und Stickgas; letzteres wohl, weil das Wasser Luft enthielt; ersteres theils aus diesem Grunde, theils weil Salpetersäure auf fein vertheiltes Platin etwas oxydirend wirkt, und zu der Reduction des so erzeugten Oxyds Wasserstoff verbraucht wurde.

Platindräthe in V: In den ersten 5 Minuten, 1,4 CZ. G; nach 40 Minuten 0,5, T 50°. Nach dem Verpuffen bleiben 0,3 CZ. R, aus 0,15 CZ. Wasserstoffgas und 0,15 CZ. Stickgas bestehend. Wasserstoff ist überschüssig, weil Platin oxydirt wurde.

Golddräthe in N: In den ersten 5 Minuten 1,5 CZ. G, T 21°; nach 40 Minuten 0,9 CZ. G, T 27°; bei länger dauerndem Versuch nimmt die Gasentwickelung nicht weiter ab, und T nicht weiter zu. R beträgt 0,4 CZ., aus 0,2 Sauerstoffgas und 0,2 Stickgas bestehend; bei längerer Dauer des Versuchs nimmt R nicht zu.

Goldräthe in V: Zuerst 1,1 CZ. G; nach 40 Minuten fast 0 G, T 44°. 0,22 CZ. R bestehen aus 0,16 Wasserstoffgas und 0,06 Stickgas.

Silberdräthe in V geben keine merkliche Gasentwickelung, T 50°.

Kupferdräthe in V entwickeln intermittirend Gas und überhaupt sehr wenig, wohl blofs Wasserstoffgas; T 43 bis 46°, jenachdem mehr oder weniger Gas entwickelt wird. Die Dräthe sind schwach oxydirt, von pulvriger Oberfläche, die Säure hält Kupferoxyd. Auch die Gold- und Silber-Dräthe erhalten eine pulvrige Oberfläche.

Bleidräthe in V: In den ersten 5 Minuten 0,5 CZ. Wasserstoffgas, T 5 bis 6°; die Flüssigkeit wird durch ein weifses Pulver [schwefelsaures Bleioxyd?] getrübt und die Anode damit überzogen und dadurch theilweise isolirt, daher die geringe Temperaturerhöhung.

Eisendräthe, welche in V ohne Einwirkung der El. 0,35 Wasserstoffgas entwickeln, geben im el. Strom 10 CZ., T 33°.

Kadmiumdräthe geben ohne Strom in V fast kein Gas und beim Einwirken des Stroms nicht mehr.

Zinkdräthe geben in V ohne und mit Strom ungefähr gleich viel Gas.

Je geringer also die Gasentwickelung, je mehr der Strom durch Oxydation und Desoxydation erleichtert ist, desto höhere Temperatur, oder desto mehr El. geht hindurch. Je höher die Temperatur des Breguet'schen Thermometers, desto kälter bleibt die Flüssigkeit. Delarive (*Pogg.* 54, 497).

[Nachdem sich einmal genug pulvriges Platin erzeugt hat, welches mit Leichtigkeit den Sauerstoff aufnimmt, den der el. Strom aus dem Wasser ausscheidet, entwickelt sich kein Gas mehr, weil, während der Sauerstoff den einen Drath oxydirt, der Wasserstoff den andern desoxydirt; der hierauf in entgegengesetzter Richtung folgende Strom dreht den Vorgang um, u. s. w. Der Strom hat nun keine Verbindung mehr aufzuheben, die nicht durch die Bildung einer neuen Verbindung genau compensirt wäre, und also blofs die Durcheinanderschiebung der Atome zu bewirken. Daher tritt er mit abnehmender Gasentwickelung reichlicher auf, und erhitzt stärker Breguet's Thermometer; und mit der Zersetzung des Wassers hört auch die Temperaturerhöhung der Flüssigkeit auf, die diese Zersetzung begleitet. Eine ähnliche Bewandniss hat es mit den übrigen Metallen].

Kohle, als Anode bei der Zersetzung von Schwefelsäure-Wasser dienend, entwickelt kohlensaures und Kohlenoxyd-Gas. Faraday.

Antimon als Anode in Wasser bedeckt sich mit Suboxyd.

Befindet sich Quecksilber unter Schwefelsäure-haltendem Wasser, und taucht die Kathode von Platin ins Quecksilber, während sich in dem Wasser die Anode befindet, so wird der negative Platindrath schnell amalgamirt und das Quecksilber, welches so einige Zeit als Kathode gedient hat, aus dem Kreise herausgenommen, amalgamirt jetzt auch leicht Dräthe von Platin, Eisen oder Stahl. Dieses ist von einer Spur Alkalimetall [oder Wasserstoff?] abzuleiten, welche das Quecksilber elektrolytisch aufgenommen hat. Grove.

Tellur als Kathode in Wasser erzeugt Hydrotellur, welches sich löst, und aus welchem wieder durch den an der Kathode abgeschiedenen Sauerstoff Tellur in braunen Flocken gefällt wird, daher sich wenig Sauerstoffgas entwickelt. Magnus. — Wird Schwefel oder Selen an der Platin-Kathode befestigt, so erhält man einen gelben oder rothen Niederschlag von Schwefel oder Selen, weil sich zuerst Hydrothion oder Hydroselen erzeugt und dann durch den Sauerstoff, der an der Anode frei werden sollte, wieder zersetzt. Magnus (*Pogg.* 17, 521). — An-

timon als Kathode in Wasser soll nach RUHLAND ein braunschwarzes Wasserstoffantimon geben.

Entwickelung eines riechenden Stoffes bei der Zersetzung des Wassers.

Bei der Zersetzung des Wassers entwickelt sich ein eigenthümlicher Geruch, und zwar blofs an der positiven Elektrode, so dass, wenn man Wasserstoffgas und Sauerstoffgas abgesondert auffängt, blofs letzteres diesen Geruch zeigt. Nur wenn die Anode aus Platin oder Gold besteht, erhält man das riechende Princip; nicht mit oxydirbaren Metallen oder Kohle. Der Geruch zeigt sich, wenn das Wasser Phosphorsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure, Salpeter, phosphorsaures Kali oder Glaubersalz gelöst hält; er zeigt sich nicht, wenn es Untersalpetersäure, Salzsäure, Hydrobromsäure, Iod-, Brom- oder Chlor-Metalle, oder Eisenvitriol enthält; er zeigt sich nur bisweilen in wässrigem Kali, nicht in concentrirter oder gewöhnlicher Salpetersäure; nicht, wenn die wässrigen Lösungen erhitzt sind; am stärksten in 6fach verdünnter Schwefelsäure. Der Geruch ist in concentrirtem Zustande stechend schweflig, in verdünntem phosphorisch. Sowohl das für sich aufgefangene Sauerstoffgas, oder auch das gemengt aufgefangene Gas zeigt den Geruch und behält ihn in gut verschlossenen Flaschen.

Das in einer Flasche gesammelte Sauerstoffgas verliert seinen Geruch schnell durch wenig Pulver von Kohle, Arsenik, Antimon, Wismuth, oder durch Feile von Zink, Zinn, Blei, Eisen; am schnellsten durch Kohle und Eisen. Auch kleine Mengen der Lösungen von Untersalpetersäure, Einfach-Chlorzinn und salzsaurem oder schwefelsaurem Eisenoxydul zerstören ihn. Desgleichen erhitztes Gold oder Platin. Aber kaltes Platin- oder Gold-Blech, in das riechende Sauerstoffgas gehalten, werden negativ elektrisch gegen anderes Platin oder Gold, wenn man sie, mit dem Galvanometer verbunden, in eine wässrige Flüssigkeit taucht. Der Strom ist stark, aber schnell vorübergehend. Sie behalten diesen negativen Zustand an der Luft einige Stunden, verlieren ihn aber in Wasserstoffgas in einigen Secunden, und werden bei längerem Verweilen darin positiv. Auch Kupfer zeigt dieses, nur in geringerem Grade. Hat man durch obige Mittel den Geruch des Sauerstoffgases zuvor zerstört, so wird Platin und Gold nicht mehr negativ darin.

Es ist dieses derselbe Geruch, der sich auch nach dem Einschlagen des Blitzes, so wie bei der Elektrisirmaschine zeigt, und auch durch letztere lässt sich Platin und Gold, und in schwachem Grade auch Kupfer negativ machen, indem man der + El., welche aus einer stumpfen Spitze des Conductors ausströmt, oder auch der —El. des Reibkissens in 1 Zoll Entfernung das Metall einige Umdrehungen hindurch entgegenhält. Das Platin wird nicht negativ, wenn die ausströmende Spitze oder wenn das Platin heifs oder feucht ist, wo man auch keinen Geruch wahrnimmt, und auch nicht, wenn das Platin selbst, mit dem Conductor verbunden, als ausströmende Spitze dient.

Das riechende Princip muss ein dem Chlor oder Brom ähnliches Gas sein; entweder ist es eine höhere Oxydationsstufe des Wasserstoffs, als das Wasserstoffhyperoxyd (diese Hypothese möchte die minder gewagte sein), oder es ist ein einfacher Stoff, *Ozon*, welcher vielleicht mit Wasserstoff verbunden, dem Wasser, auch dem Wasserdampfe der Luft beigemengt ist, und neben dem Wasser zersetzt wird. SCHÖNBEIN (*Pogg* 50, 616).

Bei einer schwachen Batterie zeigt sich kein Geruch, wenn die Anode aus einer grofsen Platinplatte besteht, dagegen starker, wenn es ein Platindrath ist, bis auf die Spitze mit Wachs umgeben. Sobald das gesäuerte Wasser durch längere Wirkung des Stroms sehr heifs geworden ist, hört der Geruch auf; aber es zeigt sich in ihm ein schwarzes Pulver von fein vertheiltem Platin, durch den el. Strom losgerissen. Je nach dem Metall, aus welchem die Anode besteht, ist der Geruch etwas verschieden; bei Platin und Siber ist er schärfer und unangenehmer,

als bei Gold; bei Kupfer ist er schwächer und von verschiedener Art. Der Geruch ist von, im ausgeschiedenen Sauerstoffgas fein vertheiltem Metalloxyd abzuleiten; auch der el. Funken hält Metall-Theile des Conductors, und nach dem Blitzschlag sind Substanzen fein vertheilt. Delarive (*Pogg.* 54, 402). — Beim Verbrennen von Silber und andern Metallen im Sauerstoffgasgebläse, wobei sich das Oxyd fein vertheilt erhebt, zeigt sich kein phosphorischer Geruch. Gm.

Das *Wasserstoffhyperoxyd* (HO^2) zersetzt sich allmälig in Sauerstoffgas, welches mehr beträgt, als beim Wasser, und in Wassertoffgas. Thenard. [Wenn kein Wasser beigemischt war, so würde diese Erfahrung gegen Faraday's Ansicht (S. 384) sprechen].

Wässriges Iod, Brom oder Chlor.

Iod und Brom begünstigen die Zersetzung des Wassers, ohne hierbei selbst an einen Pol zu gehen, wie es scheint, dadurch, dass sie sich mit dem abgeschiedenen Wasserstoff des Wassers vereinigen. Bei Bromlösung entwickelt sich blofs eine Spur Wasserstoffgas am — Pol, und bei Iodlösung blofs $\frac{3}{4}$ so viel Wasserstoffgas, wie im eingeschalteten Voltameter. Connell. — Auch Balard (*J. pr. Chem.* 4, 167) erhielt bei wässrigem Brom am — Pol Hydrobrom, und am + Pol keine Bromsäure; aber wässriges Chlor lieferte am — Pol Salzsäure und am + Pol etwas Chlorsäure.

Fügt man zu Stärkemehllösung, durch Iod gebläut, etwas Brom, so entsteht ein gelbliches Gemisch; dieses färbt sich im el. Strom am — Pol blau, am + Pol orange. Also wird Iod an den — Pol geführt, Brom an den + Pol. Delarive (*Ann. Chim. Phys.* 35, 164).

Wässriges Chloroxyd (ClO^4) liefert an der Kathode Wasserstoff, an der Anode wenig Sauerstoffgas und Ueberchlorsäure (ClO^7). Graf Stadion.

Wasserhaltige Sauerstoffsäuren.

Füllt man eine U-Röhre völlig mit verdünnter *Phosphorsäure*, überbindet beide Enden mit Blase, befestigt jedes in dem durchlöcherten Boden eines besondern Bechers, der mit derselben verdünnten Phosphorsäure gefüllt ist, lässt in die beiden Becher den Strom einer constanten Daniell'schen Batterie eintreten, und bestimmt zugleich die Menge des sich entwickelnden Wasserstoff- und Sauerstoff-Gases, so findet es sich, dass, während 1 At. Wasser zersetzt wurde, sich im positiven Becher blofs $\frac{1}{5}$ bis $\frac{1}{4}$ At. Phosphorsäure mehr angesammelt hat. Daniell.

Ein Eisendrath, als Anode dienend, löst sich nicht in verdünnter Phosphorsänre, und entwickelt gleich Platin Sauerstoffgas, wenn man mit ihm die Kette zuletzt schliefst. Dagegen oxydirt er sich und löst sich, wenn man ihn eintaucht, bevor die übrige Kette geschlossen ist, weil hier vor der elektrischen Wirkung die chemische eintritt. — In wässriger *unterphosphoriger* oder *phosphoriger Säure* entwickelt Eisen als Anode kein Sauerstoffgas, wohl weil sich Phosphorsäure bildet. Schönbein.

Concentrirte Phosphorsäure erzeugt an der aus Kupfer oder Platin bestehenden Kathode Phosphormetall. H. Davy.

Gewöhnliches Phosphorsäurehydrat liefert blofs Sauerstoff- und Wasserstoff-Gas, ohne merkliche Abscheidung von Phosphor. Faraday.

Verdünnte Schwefelsäure. Halten 2 Becher a b, durch Amianth vereinigt, verdünnte Schwefelsäure, und die 2 folgenden c d, ebenfalls durch Amianth vereinigt, wässriges schwefelsaures Natron von gleichem Gehalte an Schwefelsäure wie in a b, sind die Becher b und c durch einen Platindrath verbunden, und taucht in a der +, in d der — Platindrath, so zeigt sich nach einiger Zeit, dass, während $\frac{1}{10}$ der Schwefelsäure von c in d übergegangen ist, sich nur $\frac{1}{35}$ bis $\frac{1}{24}$ von a nach b

begeben hat. Also erleichtert die gröfsere Affinität des Natrons zur Schwefelsäure ihr Fortschreiten an den + Pol. FARADAY.

In dem (S. 399) bei der Phosphorsäure beschriebenen Apparat geht auf 1 At. zersetztes Wasser blofs $\frac{1}{5}$ bis $\frac{1}{4}$ At. Schwefelsäure in den positiven Becher über, und zwar findet dieses bei jeder Verdünnung statt, und auch bei Anwendung einer Anode von Platin, Kupfer oder Zink. DANIELL.

In verdünnter Schwefelsäure verhält sich Eisen als + Leiter, wie in Phosphorsäure. SCHÖNBEIN.

Bestehen in verdünnter Schwefelsäure beide Elektroden aus Kupfer, so giebt die Anode kein oder sehr wenig Sauerstoffgas, indem sich ihr Kupfer oxydirt und löst, und die Flüssigkeit blau färbt; die Kathode giebt Wasserstoffgas, welches allmälig abnimmt, aber auch nach mehreren Tagen nicht völlig aufhört; zugleich setzt sich braunrothes lockeres Kupfer an die Kathode ab. JACOBI.

Vitriolöl hält den Strom viel mehr auf, als verdünnte Schwefelsäure, und liefert an der Anode Sauerstoffgas, an der Kathode Schwefel nebst wenig, schwefelfreiem, Wasserstoffgas. FARADAY. — Dienen Zink, Kupfer oder Messing als Anode, so bedecken sie sich mit nicht leitendem schwefelsauren Salz, welches den el. Strom hemmt, so dass beim Berühren des Vitriolöls mit einem Leiter, blofs die — El. der Säule abgeleitet wird, sich also das Vitriolöl als negativer Unipolarleiter verhält. Bei Blei und Zinn als Anode dauert der Strom fort, weil sich hier die Salze im Vitriolöl lösen, und bei Silber, Gold und Platin, weil sich kein schwefelsaures Salz erzeugt. OHM (*Schw.* 59, 385).

Wässrige schweflige Säure giebt am + Pol Sauerstoffgas und Schwefelsäure, am — Pol Wasserstoffgas und Schwefel, und daher weniger Sauerstoff- und Wasserstoff-Gas, als das eingeschaltete Voltameter, weil ein Theil Sauerstoff zur Oxydation der schwefligen Säure, ein Theil Wasserstoff zur Reduction des Schwefels verbraucht wird. Die Zersetzung geht leichter vor sich, wenn der Säure ein wenig Schwefelsäure zugefügt ist. FARADAY.

Wässrige Iodsäure. Die Auflösung von 1 Th. Iodsäure in 10 Th. Wasser giebt an der Anode eben so viel Sauerstoffgas, wie im Voltameter, und an der Kathode Iod, ohne alles Wasserstoffgas. Also wurde direct blofs das Wasser zersetzt, und dessen Wasserstoff schied an der Kathode das Iod aus. CONNELL.

Untersalpetersäure, aus salpetersaurem Bleioxyd bereitet, leitet und zersetzt sich langsam, doch scheint Wasser zugegen zu sein. FARADAY.

Salpetersäure. Sehr starke Säure leitet gut und giebt an der Anode Sauerstoffgas, während sie sich in der Nähe der Kathode gelb, dann roth färbt, und endlich Stickoxydgas entwickelt. Die mit gleichviel und mehr Wasser verdünnte Säure giebt am — Pol um so mehr Wasserstoffgas, je stärker der Strom und je verdünnter die Säure. Die Menge des Sauerstoffgases beträgt bei starker und schwacher Säure so viel, wie im Voltameter, und ebenso die Menge des Wasserstoffgases, wenn die Säure höchstens 1,24 spec. Gew. zeigt. Also zersetzt der Strom direct blofs das Wasser; und der Wasserstoff entzieht der Säure, wenn sie nicht zu sehr verdünnt ist, Sauerstoff, wodurch sie zu salpetriger Säure und Stickoxyd reducirt wird. FARADAY.

Geht der Strom eines kleinen Becherapparates von 16 Paaren durch Säure von 1,49 spec. Gew., so entwickelt der — Platindrath einen Augenblick Wasserstoffgas, dann hört alle Gasentwickelung auf und es entsteht salpetrige Säure. Mit je mehr Wasser die Säure verdünnt ist, desto länger dauert die Gasentwickelung fort, bei 1 Maafs Säure auf 1 M. Wasser $\frac{1}{2}$ Minute, und bei 1 M. Säure auf 2 Maafs Wasser beständig. Je dicker der Drath, desto kürzer dauert die Wasserstoffgasentwickelung. Durch folgende Mittel lässt sich der Platindrath in den

Zustand versetzen, dass er in einer Säure von der Stärke, dass in ihr die Gasentwickelung nach einiger Zeit aufhören würde, von Anfang an kein Gas entwickelt: 1) Man vereinigt die 2 Polardräthe unmittelbar, führt sie so in die Säure und trennt sie jetzt rasch (hier darf jedoch die Salpetersäure nicht ganz mit 1 Maafs Wasser verdünnt sein). — 2) Man glüht den negativen Drath und taucht ihn nach dem positiven ein. — 3) Durch Uebertragung: Entwickelt der — Drath in der Säure kein Gas mehr, und verbindet man ihn aufserhalb der Säure mit einem andern Platindrath, den man dann einführt, worauf man den frühern herauszieht, so entwickelt der zweite Drath von Anfang an kein Gas, und von diesem lässt sich diese Eigenschaft wieder auf einen dritten übertragen u. s. w. — Ein Drath, der die Fähigkeit verloren hat, Wasserstoffgas zu entwickeln, erhält sie wieder durch Aussetzen an die Luft, was um so länger dauern muss, je stärker die Säure; bei mit einem gleichen Maafs Wasser verdünnter Säure reicht ein augenblickliches Aussetzen an die Luft hin; auch reicht es hier hin, den Strom einen Augenblick zu unterbrechen, oder bisweilen genügt Erschütterung des Drathes in der Säure. — Der Platindrath begünstigt vielleicht bei diesen Versuchen die Verbindung des Wasserstoffes mit dem Sauerstoff der Salpetersäure auf ähnliche Weise, wie bei dem Knallgas. — Bei einem stärkern el. Strom findet beständige Gasentwickelung an der Kathode statt, weil das Wasser zu reichlich zersetzt wird. SCHÖNBEIN.

Eisen verhält sich als Anode in verdünnter Salpetersäure, wie in Phosphorsäure und Schwefelsäure, und behält seinen passiven Zustand darin noch leichter. SCHÖNBEIN.

Dient bei einem kleinen Becherapparat Platindrath als Kathode und activer Eisendrath als Anode, und taucht man letzteren zuerst in Salpetersäure von 1,35 spec. Gew. und schliefst dann erst die Kette, so fährt er fort sich zu lösen, und entwickelt kein Sauerstoffgas. Schliefst man dagegen die Kette, indem man den Eisendrath zuletzt eintaucht, so wird er passiv und entwickelt Sauerstoffgas gleich Platin, während sich an der Kathode salpetrige Säure bildet. Ist die Säure mit 20 bis 400 Maafs Wasser verdünnt, so entwickeln sich unter diesen Umständen auf 1 M. Sauerstoffgas am Eisen 2 M. Wasserstoffgas am Platin. Vereinigt man jedoch in der Flüssigkeit die beiden Dräthe, so hört die Sauerstoffgasentwickelung auf, und stellt sich bei ihrer Trennung nicht mehr ein. Auch hört bei einem Gemische von 1 Maafs Säure auf 10 Wasser die Sauerstoffgasentwickelung am Eisen auf, wenn man den Platindrath einige Secunden aus der Säure nimmt, und dann wieder eintaucht; nur bei sehr verdünnter Säure tritt einige Zeit nach dem Schliefsen die Sauerstoffgasentwickelung wieder ein. — Ersetzt man den — Platindrath, der in der verdünnten Salpetersäure Wasserstoffgas entwickelt, durch einen Eisendrath, so entwickelt sich kein Wasserstoffgas mehr. — Auf irgend eine Weise durch Salpetersäure passiv gemachtes Eisen bleibt als Anode in der verdünntesten Salpetersäure passiv, wenn man nur die Kette durch das Eisen zuletzt schliefst (taucht man es dagegen in die Säure, bevor alle übrige Theile der Kette verbunden sind, so fährt es fort sich zu lösen). Diese Passivität in so verdünnter Säure, welche Eisenoxyd leicht löst, spricht gegen die Ansicht, dass das passive Eisen mit einer Oxydhülle umgeben ist [durch den el. Strom wird das Eisen sogleich mit concentrirter Säure umgeben]. Allmälige Auflösung des passiven Eisens, während der Strom hindurch geht (welche von FARADAY behauptet wird) lässt sich auch in mehreren Stunden nicht wahrnehmen. Aber sobald der Strom unterbrochen wird, löst sich der Drath, also liegt die Passivität unmittelbar im Strome [der die concentrirte Säure um das Eisen anhäuft]. — Ist in einem Gefäfse verdünnte Salpetersäure über wässriges Kali geschichtet, und taucht man den positiven Eisendrath zuerst durch die Säure bis ins Kali ein, dann erst die Platin-Kathode, so oxydirt sich nicht blofs der in der Salpetersäure, sondern auch der im Kali befindliche Theil des Eisendrathes. SCHÖNBEIN.

Dient das Eisen als Anode einer Batterie von 20 Paaren in Salpetersäure von 1,47 bis 1,5 spec. Gew., so entwickelt es zwar Sauerstoffgas, löst sich aber doch allmälig, auch wenn es ganz in die Säure eingetaucht und mittelst eines Platindrathes mit dem + Pol der Säule verbunden ist. Oeffnet man dann die Kette, so bedeckt sich das Eisen mit einer schwarzen Hülle von unlöslichem Oxyd. — In einem Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure entwickelt passives Eisen als Anode Sauerstoffgas. ANDREWS.

Das Gas, welches die Eisen-Anode einer starken Batterie in concentrirter und mäfsig verdünnter Salpetersäure entwickelt (die Kathode besteht aus Platin), ist nicht Sauerstoffgas, sondern Stickoxydgas, und bei 30fach verdünnter Salpetersäure Stickoxydulgas. Also oxydirt sich das Eisen durch die Salpetersäure, wiewohl es beständig seinen Metallglanz behält. BUFF.

Zinn als Anode in starker Salpetersäure wird bleibend passiv und hemmt den Durchgang des Stroms mehr als Eisen und Wismuth. ANDREWS. — Nach BUFF dagegen zeigt das Zinn das von ihm so eben beim Eisen angegebene Verhalten.

Zink als Anode löst sich zwar in starker Salpetersäure, aber viel langsamer, als beim Aufhören des Stroms. ANDREWS.

Wismuth als Anode wird von Salpetersäure so stark angegriffen, wie aufserhalb der Kette. SCHÖNBEIN. — Wird der Strom durch 2 Paare von amalgamirtem Zink und Platin erregt, und ist die Platinschale, welche Salpetersäure von 1,4 spec. Gewicht hält, mit dem — Pol verbunden, so hört die Lösung des Wismuths sogleich auf, und es zeigt sich nach dem Oeffnen der Kette in passives Wismuth verwandelt. Wird dagegen der el. Strom durch eine Batterie von 20 Paaren erregt, so löst sich das Wismuth anhaltend, wiewohl langsam auf, und zeigt sich nach dem Oeffnen der Kette nur selten passiv. ANDREWS.

Dient Kupferdrath als Anode in einem Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure, so zeigt das Galvanometer nach dem ersten Augenblick nur noch einen ganz schwachen Strom an, die Zersetzung der Flüssigkeit hört völlig auf, der Kupferdrath entwickelt kein Gas und wird nicht angegriffen und er löst sich jetzt auch nach Aufhebung der Kette nicht mehr in der Salpeter-Schwefelsäure (worin auch actives Kupfer nur langsam löslich ist); dabei zeigt er sich glänzend. Also bedeckt sich das Kupfer mit einem isolirenden Ueberzug. GROVE (*Phil. Mag. J.* 15, 292; Ausz. *Pogg.* 49, 600).

Geschmolzene wasserhaltende *Arseniksäure* leitet nicht und wird nicht zersetzt. FARADAY. — Die wässrige Lösung der Arseniksäure zersetzt sich rasch unter reichlichem Absatz von Arsenik an die Kathode. Wässrige *arsenige Säure* zersetzt sich eben so, nur langsamer. BISCHOF (*Kastn. Arch.* 6, 438). [Wurde nicht zugleich Arsenikwasserstoffgas entwickelt?]

Wässrige Wasserstoffsäuren.

Sie liefern am — Pol den Wasserstoff, am + Pol das Säure-Radical welches sich dann häufig mit der metallischen Elektrode vereinigt, dagegen, bei Anwendung von Graphit als Anode, für sich frei wird.

Hydriodsäure giebt am — Pol dieselbe Menge Wasserstoffgas, sie sei concentrirt oder verdünnt, und diese Menge entspricht der im eingeschalteten Voltameter erhaltenen; aber die concentrirte liefert am + Pol blofs Iod, die verdünnte weniger Iod und zugleich Sauerstoffgas. Im ersteren Falle wird blofs das Hydriod zersetzt, bei mehr Wasser weniger von diesem, und daneben Wasser. FARADAY. — Man erhält um so mehr Sauerstoffgas, je verdünnter die Säure und je stärker der el. Strom. MATTEUCCI.

Wässrige *Hydrobromsäure* zerfällt in Wasserstoffgas am — Pol, und sich auflösendes Brom am + Pol.

Concentrirte *Salzsäure* und ihr Gemisch mit höchstens 8 Maafs Wasser giebt am — Pol Wasserstoffgas, am +Pol Chlor, von welchem sich ein kleiner Theil mit dem Platin der Anode vereinigt. Bei 1 Maafs concentrirter Säure auf 9 Maafs Wasser entwickelt sich neben dem Chlor ein wenig Sauerstoffgas; und bei 1 Maafs Säure auf 100 Maafs Schwefelsäure haltendes Wasser entwickeln sich auf 64 Maafs Wasserstoffgas 17 Maafs Sauerstoffgas, also müssen zugleich 30 Maafs Chlor frei gemacht sein. Auch hier bleibt bei jeder Verdünnung die Menge des Wasserstoffgases dieselbe. Die Salzsäure scheint zur Zersetzung weit geneigter als das Wasser, da nur bei grofser Verdünnung auch dieses mit zersetzt wird. FARADAY.— Auch die gröfsere Intensität des el. Stroms vermehrt die Menge des Sauerstoffgases. MATTEUCCI. Besteht die Anode aus Gold, Silber, Kupfer, Eisen u. s. w., so bildet sich Chlormetall, welches sich, mit Ausnahme des Chlorsilbers, in der umgebenden Flüssigkeit löst.

Passives Eisen, als Anode in wässrigen Wasserstoffsäuren, wie Salzsäure, angewendet, wird immer gelöst, wie man auch die Kette schliefse. SCHÖNBEIN.

Wasserfreie *Flufssäure* liefert am — Pol Wasserstoffgas, während der positive Platindrath zu einer braunen Materie, wohl Fluor-Platin, zerfressen wird. H. DAVY. — Wässrige Flufssäure wird nicht zersetzt, blofs ihr Wasser. FARADAY.

Wässrige *Blausäure* lässt den Strom schwierig hindurch, leichter, wenn ihr etwas Schwefelsäure zugefügt ist; in beiden Fällen erhält man am — Pol die richtige Menge von Wasserstoffgas, während sich in der Flüssigkeit am + Pol Cyan löst, wie dieses schon früher GAY-LUSSAC zeigte. FARADAY.

Wässrige *Schwefelblausäure* und *Eisenblausäure* verhalten sich der Blausäure analog. FARADAY. — Die Schwefelblausäure sammelt sich unzersetzt am + Pol. PORRET.

Nach FARADAY's und MATTEUCCI's Annahme werden die Wasserstoffsäuren direct zersetzt; nach CONNELL wird blofs das beigemischte Wasser direct zersetzt, und der an der Anode abgeschiedene Sauerstoff vereinigt sich mit dem Wasserstoff der dort befindlichen Säure, und scheidet ihr Radical ab. Doch sind die Versuche, auf welche er sich stützt, keineswegs beweisend.

Schwefel-, Iod-, Brom-, Chlor-, Cyan-, Schwefelcyan- und Cyaneisen-Metalle.

Geschmolzene *Schwefelleber* giebt an der Kathode Kalium. JACQUIN (*Gilb* 28, 338). — Die gelbe *Schwefelkaliumlösung* (S. 329) giebt an der Anode etwas Schwefel, an der Kathode etwas Wasserstoffgas. FARADAY. — Geschmolzenes *Schwefelsilber* zersetzt sich ein wenig in Schwefel am + und in Silber am — Pol. FARADAY.

Geschmolzenes *Iodkalium* oder *Iodblei* zerfällt in Iod an der Anode, in Metall an der Kathode. — Wässriges Iodkalium giebt an ersterer Iod, an letzterer Kali und Wasserstoffgas, sofern das hier ausgeschiedene Kalium das Wasser zersetzt. FARADAY. — Geschmolzenes *Chlorblei* liefert an der Kathode Blei, an der Anode Chlor; besteht diese aus Graphit, so wird das Chlor frei, besteht sie aus Platin, so vereinigt es sich zum Theil mit dem Platin und das Chlorplatin mischt sich dem Chlorblei bei. FARADAY. — Geschmolzenes *Einfach-Chlorzinn* zerfällt in Zinn und in Doppelt-Chlorzinn, welches in Dämpfen entweicht. FARADAY. — Geschmolzenes *Chlorsilber* zerfällt in Silber und Chlor; bestehen die Elektroden aus Silber, so nimmt die Anode um eben so viel ab, als die Kathode zunimmt, und es entwickelt sich kein Chlor. FARADAY. — Geschmolzenes *Einfach-Chlorquecksilber* leitet und scheint

zersetzt zu werden, doch sind störende Umstände vorhanden. FARADAY. — Geschmolzenes *Dreifach-Chlorantimon* leitet schlecht und wird nur wenig zersetzt, vielleicht blofs wegen Gegenwart von etwas Wasser. FARADAY.

Die wässrige Lösung des *Salmiaks* zerfällt in Chlor am + Pol und in Wasserstoffgas und Ammoniak am — Pol. [Dieses entspricht der Ammonium-Theorie von BERZELIUS, nach welcher Salmiak nicht NH^3, HCl, sondern NH^4,Cl ist. Doch ist auch nach ersterer Ansicht eine Erklärung möglich: der Strom zersetzt das HCl in H am — und Cl am + Pol, und das NH^3, welches sein HCl verloren hat, wird am — Pol frei.] Salmiaklösung mit Silberelektroden giebt Wasserstoffgas und Sauerstoffgas, doch letzteres in unzureichender Menge; der + Drath bedeckt sich mit Chlorsilber, und die Flüssigkeit in der Nähe des — Pols hält freies Ammoniak. Bei Anwendung von Eisendräthen giebt blofs der negative Gas; jedoch allmälig weniger, indem er sich mit reducirtem krystallischen Eisen bedeckt. Der + Drath wird zerfressen und es scheidet sich oxydirtes Eisen ab. Die Flüssigkeit der negativen Seite hält neben salzsaurem Ammoniak auch Eisenoxydul-Ammoniak. HISINGER u. BERZELIUS.

Setzt man eine aus Salmiak geformte befeuchtete Schale auf ein mit dem + Pol der Säule verbundenes Platinblech, und füllt sie mit Quecksilber, in welches der Platindrath des — Pols taucht, so schwillt es, unter Entwickelung von Chlor an der positiven Platinplatte, zu Ammonium-Amalgam (Hg + NH^4) von 5fachem Volum an, und seine Vegetationen fressen sich in den Salmiak hinein. Beim Oeffnen der Kette fällt das Amalgam sogleich zu laufendem Quecksilber zusammen. H. DAVY (*Gilb.* 33, 247).

Kochsalzlösung giebt Chlor am + Pol, Wasserstoffgas und Natron am — Pol. — Wahrscheinlich wird zuerst das Kochsalz in Chlor und Natrium zersetzt, welches dann durch das Wasser oxydirt wird, denn wenn die Kathode aus Quecksilber besteht, so erhält man Natriumamalgam. HIGGINS u. DRAPER (*N. Ed. Phil. J.* 14, 314). — Kochsalzlösung, in welche Silberdräthe tauchen, entwickelt anfangs blofs am negativen Gas, später auch am positiven; dieser bedeckt sich mit Chlorsilber; die ihn umgebende Flüssigkeit hält Chlor und eine nicht durch Chlor fällbare Silberverbindung gelöst; die Flüssigkeit der negativen Seite hält freies Natron. — Bei Anwendung von Bleidräthen entwickelt blofs der negative Gas, und bedeckt sich später mit feinen Bleikrystallen; der positive bedeckt sich mit Chlorblei. — Auch der aus Eisen oder Zink bestehende + Drath entwickelt kein Gas, sondern löst sich als Chlormetall auf, welches da, wo es die alkalische Flüssigkeit der negativen Seite berührt, eine Schicht Oxyd niederschlägt. HISINGER u. BERZELIUS.

Eine mit dem — Pol einer schwachen Batterie verbundene Quecksilberkugel in wässrigem *Chlorbaryum* bildet feste Vegetationen von Baryumamalgam. HERSCHEL. — In wässrigem *Chlorcalcium* giebt blofs der negative Eisendrath Gas, und überzieht sich erst mit einer weifsen Rinde, dann auch mit Nadeln, von Kalk (Hydrat), welche die Entwicklung des Gases erst vermindert, dann aufhebt. Der + Drath löst sich als Chloreisen auf, aus welchem sich in Berührung mit der kalkhaltigen Flüssigkeit Eisenoxydul niederschlägt. HISINGER u. BERZELIUS.

Aus wässrigem *Einfach-Chloreisen* setzt sich am — Pol schwarzes magnetisches Eisen ab. H. DAVY (nach BECQUEREL in kleinen Körnern). — Eine concentrirte Lösung des *Chlorkupfers* oder *Chlorgoldes* in Wasser giebt bei schwachem el. Strom am — Pol blofs Metall, kein Wasserstoffgas; dieses tritt aber bei verdünnter Lösung und starkem Strome auf. Hiernach ist das Wasser minder zersetzbar als jene Chlormetalle, und es folgen sich in der Zersetzbarkeit: Iodkalium, Hydriodsäure, Salzsäure, Chlormetalle, Schwefelsäurehaltiges Wasser. MATTEUCCI.

Eisen, als Anode in Auflösungen der Schwefel-, Iod-, Brom-, Chlor- und Fluor-Metalle angewandt, löst sich, wenn man auch die Kette zuletzt durch das Eintauchen des Eisens schliefst. SCHÖNBEIN.

Wässrige *Fluormetalle* werden unter Ausscheidung des Fluors an der Anode zersetzt. FARADAY. — Tauchen die Elektroden in 2 Becher aus Flufsspath, die mit Wasser gefüllt und durch einen Amianthdocht verbunden sind, so erhält man nach 2 Tagen in dem negativen Becher Kalkwasser, im positiven Flusssäure. H. DAVY.

Wässriges *Cyankalium* giebt an der Kathode Wasserstoffgas und Kali; an der Anode entwickelt sich kein Sauerstoffgas, sondern die Flüssigkeit bräunt sich. Auch geschmolzenes Cyankalium wird zersetzt. — Aehnlich verhalten sich gelöste *Schwefelcyan-Metalle* und *Cyaneisen-Metalle.* FARADAY.

Alkalien und Erden.

Concentrirtes wässriges *Ammoniak* leitet so schlecht wie reines Wasser; durch Zusatz von wenig schwefelsaurem Ammoniak wird es leichter zersetzbar. Hierbei liefert es an der Kathode eben so viel Wasserstoffgas, wie sich im Voltameter entwickelt, und an der Anode Stickgas, häufig mit einer kleinen, veränderlichen Menge von Sauerstoffgas gemengt. Daher kommen auf 1 Maafs Gas an der Anode 3 — 4 Maafs an der Kathode. FARADAY. — Bei Anwendung von Gold-Elektroden löst sich der + Drath auf, und bedeckt sich mit bernsteinfarbigem Knallgold, während sich am — Drath Gold absetzt. — Concentrirtes wässriges Ammoniak giebt mit Eisenelektroden Wasserstoffgas am — und reines Stickgas am + Pol; die Anode fängt erst am dritten Tage an, sich mit etwas Oxyd zu bedecken. Ist das Ammoniak mit der 3fachen Wassermenge gemischt, so entwickelt sich Wasserstoffgas und Sauerstoffgas, jedoch letzteres in kleinerer Menge, weil der Eisendrath zerfressen wird. HISINGER u. BERZELIUS.

Befindet sich wässriges Ammoniak in einer Röhre über Quecksilber, welches durch einen Platindrath mit dem — Pol verbunden ist, während der Platindrath des + Pols in das Ammoniak taucht, so entwickelt sich am + Drath Sauerstoffgas, während das Quecksilber, an welchem sich erst später etwas Gas entwickelt, zu dicklichem, in Vegetationen auswachsenden Ammoniumamalgam (Verbindung von Queksilber mit NH^4) von 6fach gröfserm Volum, anschwillt, welches, sobald es den + Drath berührt, unter Zischen zum Theil zersetzt wird und zusammensinkt, dann wieder wächst bis es den + Drath wieder berührt, dann wieder zerstört wird, u. s. w. Auch Oeffnen der Kette zerstört das Amalgam unter heftiger Wasserstoffgas-Entwicklung. BERZELIUS u. PONTIN (*Gilb.* 36, 260).

Schwach angefeuchtetes *Kalihydrat* liefert im Strom einer stärkern Batterie an der Anode Sauerstoffgas, an der Kathode Wasserstoffgas und Kalium, welches sich in Kügelchen an den Platindrath hängt, dann verbrennt. Ebenso verhält sich *Natronhydrat.* H. DAVY.

Angefeuchtetes *Baryt-, Strontian-, Kalk- oder Bittererde-Hydrat* lässt sich durch eine starke Batterie nicht zersetzen, aufser, wenn die Affinität des Quecksilbers zu dem Metall dieser Basen mitwirkt. Formt man daher aus den angefeuchteten Hydraten eine Schale, welche auf einer Platinplatte ruht, die als Anode dient, und füllt die Schale mit Quecksilber, in welches der Platindrath des negativen Pols taucht, so erhält man Baryum-, Strontium-, Calcium- oder Magnium-Amalgam. H. DAVY. TROMMSDORFF's Angabe (*Gilb.* 30, 330), dass sich aus Baryt-, Strontian- und Kalk-Hydrat auch ohne die Dazwischenkunft des Quecksilbers das Metall abscheiden lasse, mit einer Batterie von 40 Plattenpaaren, jede 8 Zoll im Quadrat, erscheint zweifelhaft, da dieses weder DAVY, noch GAY-LUSSAC u. THENARD, noch JACQUIN mit ihren viel stärkern Batterien gelang.

Bringt man eine Auflösung von Kali, Baryt oder Strontian in den (S. 399) beschriebenen Apparat, so wird auf 1 At. zersetztes Wasser blofs $\frac{1}{4}$ At. Alkali in die negative Zelle übergeführt. DANIELL. — Eisen als Anode in wässrigem Kali oxydirt sich nicht, sondern entwickelt allen Sauerstoff als Gas, auch wenn es vor der Kathode eingetaucht wird. SCHÖNBEIN. — Manches Gusseisen jedoch, wiewohl an ihm ein Theil des Sauerstoffgases als Gas entwickelt wird, löst sich zu eisensaurem Kali auf. POGGENDORFF.

Schwere Metalloxyde.

Geschmolzenes *Bleioxyd* zerfällt in Blei an der Kathode, in Sauerstoff an der Anode. — Geschmolzenes *Antimonoxyd* zersetzt sich anfangs sehr leicht unter Abscheidung von Antimon an der Kathode; aber der an der Anode abgeschiedene Sauerstoff verwandelt das dort befindliche Antimonoxyd in unschmelzbare Antimonsäure, welche durch isolirende Einhüllung der Anode den Strom allmälig aufhebt. FARADAY.

Sauerstoffsalze der Alkalien und Erden.

Ein el. Strom zersetzt in derselben Zeit 1 At. eines Sauerstoffsalzes, in welcher er 1 At. Wasser oder Chlorblei zersetzt. Bringt man z. B. wässriges schwefelsaures Natron in den (S. 399) beschriebenen Apparat, worin es durch 2 Scheidewände von Blase in 3 Abtheilungen getrennt ist, in deren 2 äufserste die Platin-Elektroden einer constanten Daniell-schen Batterie gehn, bestimmt das an den Elektroden und im eingeschalteten Voltameter entwickelte Gas, und das in der negativen Abtheilung abgeschiedene Natron, so wie die in der positiven frei gemachte Schwefelsäure, so findet es sich, dass das Volum des im Voltameter erzeugten Knallgases gleich ist dem Volum des in der negativen Abtheilung erhaltenen Wasserstoffgases + dem des Sauerstoffgases der positiven Abtheilung, und dass auf 9 Th. (1 At.) im Galvanometer zersetztes Wasser sich in der negativen Abtheilung 32 Th. (1 At.) freies Natron, und in der positiven 40 Th. (1 At.) freie Schwefelsäure angesammelt haben. (Ebenso verhalten sich schwefelsaures Ammoniak, schwefelsaures Kali, phosphorsaures Natron, kohlensaures Kali oder Natron und Salpeter, nur dass sich bei letzterem am — Pol auch Ammoniak bildet). Ist statt des Voltameters eine Röhre mit geschmolzenem Chlorblei eingeschaltet, in welche unten Platindrath als Kathode eingeschmolzen ist, während oben Graphit als Anode eintaucht, so setzt sich auf 1 At. zersetztes schwefelsaures Natron (Salmiak oder Kochsalz) 1 At. Blei ans Platin ab. Diese Erfahrungen sprechen für die Ansicht, dass die sogenannten sauerstoffsauren Salze als eine Verbindung von Metall mit einem zusammengesetzten Salzbilder zu betrachten sind, z. B. schwefelsaures Natron nicht als NaO,SO^3, sondern als Na,SO^4, und dass dieselbe Menge von El., die 1 At. Sauerstoff, Chlor oder Iod von 1 At. Wasserstoff oder Metall trennt, auch gerade hinreicht, um 1 At. SO^4 oder eines andern zusammengesetzten Salzbilders von 1 At. Metall zu scheiden. DANIELL. — MATTEUCCI (*Ann. Chim. Phys.* 74, 99) erhielt bei ähnlichem Verfahren mit andern Salzen dieselben Resultate. Auf 1 At. im Voltameter zersetztes Wasser erhielt er aus der Salzlösung 1 At. Wasserstoffgas, 1 At. Sauerstoffgas, 1 At. Basis und 1 At. Säure. So bei schwefelsaurer Bittererde, nur dass hier an der abgeschiedenen Bittererde $\frac{1}{19}$ fehlte; bei benzoesaurem Kali, wo die abgeschiedene Säure wegen ihrer geringen Löslichkeit direct gewogen werden konnte; bei benzoesaurem Kalk, wo auch der abgeschiedene Kalk gewogen wurde; und bei benzoesaurem Zinkoxyd, bei welchem Benzoesäure und metallisches Zink gewogen wurde, und die Wasserstoffgasentwicklung wegfiel.

[Allerdings lässt die Ansicht, schwefelsaures Natron sei Na,SO^4, die einfachste Erklärung seiner el. Zersetzung zu. Allein da viele wichtige Gründe gegen die Annahme dieser Ansicht sprechen, so sei vor der Hand

folgende Erklärung gestattet: Das schwefelsaure Natron ist NaO,SO^3; die Zersetzung durch den el. Strom ist nur auf das Natron gerichtet (da nach FARADAY's Gesetz SO^3 keiner directen Zersetzung fähig ist). Na scheidet sich am — Pol ab, zersetzt hier Wasser und giebt Natron und Wasserstoffgas; der mit dem Na verbunden gewesene O nebst der Schwefelsäure tritt an das zunächst liegende At. Na; am + Pol wird 1 At. Sauerstoff frei, und da das mit diesem verbunden gewesene Na gegen den — Pol hinrückt, wird die Schwefelsäure *secundär* frei, oder vielmehr sie geht aus der Verbindung mit Natron in die Verbindung mit Wasser über. Bei schwefelsaurem Kupferoxyd u. s. w. verhält es sich ebenso, nur dass hier das ausgeschiedene Metall das Wasser nicht zersetzt. Bei den sauerstoffsauren Ammoniaksalzen erklärt sich die Zersetzung am genügendsten, wenn man die Ammoniumtheorie von BERZELIUS annimmt, wornach z. B. schwefelsaures Ammoniak, welches immer Wasser hält, als schwefelsaures Ammoniumoxyd (NH^4O,SO^3) betrachtet wird. Der el. Strom zersetzt dann das Ammoniumoxyd gleich einem wirklichen Metalloxyd in Sauerstoff und Ammonium, und dieses zerfällt in sich entwickelndes Wasserstoffgas und gelöst bleibendes Ammoniak. — Hiernach beschränkt sich die directe Wirkung des el. Stroms blofs auf die Zersetzung des Metalloxyds, und der Uebertritt der Säure vom zersetzt werdenden Metalloxyd ans Wasser ist blofs die Folge. — Bemerkungen von HESS über DANIELLS Ansicht s. (*Pogg.* 53, 505).

Sind 2 Salze, die sich nicht fällen, nebeneinander in Wasser gelöst, so sammeln sich ihre Säuren gemeinschaftlich am + Pol und ihre Basen am — Pol. H. DAVY.

Eisen als Anode in wässrigen Lösungen sauerstoffsaurer Salze, entwickelt gleich Platin Sauerstoffgas, ohne sich zu oxydiren, auch wenn es in die Flüssigkeit getaucht wird, noch ehe die übrige Kette geschlossen ist. SCHÖNBEIN.

Eine befeuchtete Schale von *kohlensaurem Ammoniak*, mit Quecksilber gefüllt, liefert gleich der von Salmiak (S. 404) Ammoniumamalgam. SEEBECK (*N. Gehl* 5, 482), H. DAVY (*Gilb.* 33, 249).

Geschmolzener *Borax* ($NaO,2BO^3$) liefert an der Anode Sauerstoffgas, an der Kathode Boron. Da geschmolzene Boraxsäure durch den el. Strom nicht zersetzbar ist, so ist die Abscheidung des Borons als indirecte Wirkung zu betrachten; der Strom zersetzt das Natron in Sauerstoff und Natrium, und letzteres scheidet aus der Boraxsäure das Boron ab. FARADAY. — Geschmolzenes *4fach boraxsaures Natron* ($NaO,4BO^3$) leitet zwar und zeigt Zersetzung, entwickelt jedoch an beiden Polen Gas, hält also Wasser. FARADAY. — Geschmolzenes *boraxsaures Bleioxyd* zersetzt sich leicht in Sauerstoffgas und Blei. FARADAY.

Der el. Strom zersetzt das gelöste gewöhnliche *phosphorsaure Natron* in Natron und Phosphorsäure. DAVY. — Geschmolzenes *saures phosphorsaures Natron* (NaO,PO^5) leitet und wird zersetzt, da jedoch an der Kathode etwas Wasserstoff erscheint, so hält es Wasser. FARADAY. — Wässriges *boraxsaures* oder *phosphorsaures Ammoniak* giebt bei Anwendung von Eisendräthen am + Pol weniger Sauerstoffgas, als zur Sättigung des am — Pol entwickelten Wasserstoffgases nöthig ist, und der + Drath überzieht sich mit weifsem boraxsauren oder phosphorsauren Eisenoxydul. HISINGER u. BERZELIUS.

Das in Wasser gelöste *schwefelsaure Ammoniak*, *Kali* oder *Natron* wird durch den Strom zersetzt; an der Anode Säure und Sauerstoffgas, an der Kathode Alkali und Wasserstoffgas. H. DAVY.

Wässriges schwefelsaures Ammoniak zerfällt bei Anwendung von Eisendräthen am — Pol in Wasserstoffgas und freies Ammoniak, am + Pol in Sauerstoffgas, welches sich erst im spätern Verlauf des Versuchs entwickelt, und schwefelsaures Eisenoxyd. HISINGER u. BERZELIUS. — Wässriges *einfach schwefelsaures Kali* giebt mit Golddräthen

eine saure Flüssigkeit in der positiven, eine alkalische in der negativen Seite der U-Röhre, welche beim Zusammenmischen wieder eine ganz neutrale Flüssigkeit liefern. — Bei Anwendnng von Bleidräthen entwickelt sich eine ungenügende Menge Sauerstoffgas, weil sich am +Pol etwas Bleihyperoxyd erzeugt. — Bei Eisendräthen erhält man am +Pol zu wenig Sauerstoffgas, und dafür eine Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul. — Besteht der + Drath aus Zink, so entwickelt er gar kein Sauerstoffgas, sondern löst sich zu schwefelsaurem Zinkoxyd, welches da, wo es mit der negativen alkalischen Flüssigkeit in Berührung kommt, eine Haut von Zinkoxyd absetzt. Hisinger u. Berzelius.

Zweifach schwefelsaures Kali ($KO,SO^3 + HO,SO^3$) ist zersetzbar. Faraday. — Zersetzt man die Auflösung dieses Salzes in dem (S. 399) beschriebenen Apparat, so erhält man auf 9 Th. (1 At.) zersetztes Wasser in der positiven Zelle 18 Th. ($^1/_2$ At.) Schwefelsäure mehr und 9,9 Th. ($^1/_5$ At.) Kali weniger; und in der negativen Zelle 19 Th. Schwefelsäure weniger und 9,9 Th. Kali mehr. Hier theilte sich die Wirkung des Stroms auf KO,SO^3 einerseits und HO,SO^3 andererseits. Daniell.

Füllt man 2 Becher aus *Schwerspath* (schwefelsaurem Baryt) mit Wasser, verbindet sie durch einen Amianthdocht, und bringt in jeden derselben einen Polardrath, so erhält man bei einer Säule von 150 Paaren erst in 4 Tagen deutliche Schwefelsäure im positiven und Barytwasser nebst kohlensaurem Baryt im negativen Becher. — Bei Bechern aus *Cölestin* (schwefelsaurem Strontian) erfolgt die Zersetzung schneller und bei Bechern aus *Gyps* noch schneller. H. Davy. [Also um so schneller zersetzbar, je löslicher].

Angefeuchtetes *Bittersalz*, zu einer Schale geformt, die Quecksilber hält (nach S. 405, unten), liefert schneller Magnium-Amalgam, als angefeuchtete Bittererde. H. Davy.

Der el. Strom zersetzt den in Wasser gelösten *Alaun*. H. Davy.

Salpetersaures Ammoniak liefert im geschmolzenen Zustande an der Kathode Wasserstoffgas mit wenig Stickgas gemengt; im gelösten an der Anode Sauerstoffgas, an der Kathode Wasserstoffgas, zuweilen mit etwas Stickgas. Faraday. — In wässrigem salpetersauren Ammoniak entwickelt der positive Eisendrath Sauerstoffgas, oxydirt sich aber auch und löst sich; der negative Eisendrath entwickelt kein Gas, und es sammelt sich um ihn Ammoniak. Hisinger u. Berzelius.

Im Wasser gelöster *Salpeter* leitet sehr gut und liefert an der Kathode bald die richtige Menge von Wasserstoffgas, bald weniger, wegen Bildung secundärer Producte, Faraday; denn es bildet sich an der Kathode Ammoniak. Daniell. — Bei Anwendung von Eisendräthen giebt blofs der positive Gas, und zwar Sauerstoffgas, löst sich aber auch auf; die Flüssigkeit am — Drath hält neben freiem Kali auch freies Ammoniak. Zinkdräthe verhalten sich ebenso, nur dass beide kein Gas entwickeln, bis auf eine Spur am — Drath bei jedesmaligem Schliefsen der Kette. Hisinger u. Berzelius.

Wässriger *salpetersaurer Baryt* zerfällt in Säure und Basis. H. Davy.

Geschmolzenes *Bouteillenglas* wird nicht zersetzt, Blei-haltendes Glas ein wenig. Faraday.

Formt man aus folgenden *Kieselerde haltenden Fossilien* 2 Becher, füllt sie mit Wasser, und verbindet sie durch einen Amianthdocht, so sammeln sich beim Einwirken einer starken Batterie ihre löslichen Bestandtheile in den 2 Bechern. *Zeolith*, der 0,7 Procent Natron hält, giebt in 2 Minuten im negativen Becher deutlich Natron und Kalk; *Lepidolith* giebt Kali; *Basalt* giebt im negativen Becher Natron und Kalk, im positiven Chlor; verglaste *Lava* vom Aetna giebt im negativen Becher Kali, Natron und Kalk. H. Davy.

In Wasser gelöstes *arseniksaures Kali* zersetzt sich langsam unter Abscheidung von metallischem Arsenik am negativen Pol. Bischof.

Feste *Seife* (talgsaures Natron) hält den el. Strom erst nach einigen Augenblicken auf, weil sich an der Anode isolirende Talgsäure ausscheidet. Berührung der Seife leitet dann blofs die El. des — Pols ab. Hieraus erklärt sich die von Erman bemerkte *negativ unipolare Eigenschaft* *) der Seife. Ist die Seife in der Gegend der Anode feucht, so wird der Strom nicht aufgehalten, es zeigt sich keine Unipolarität. Ohm (*Schw.* 59, 385).

Die *physiologischen Erscheinungen*, welche die den lebenden thierischen Körper durchströmende El. hervorbringt, möchten herrühren 1) davon, dass die El. durch die festen Theile desselben wirklich fortgeleitet wird, und somit die Nerven unmittelbar afficirt, und 2) davon, dass die El. die in den Flüssigkeiten des Körpers enthaltenen Salze zersetzt, Säure und Sauerstoff am + Pol, Alkali und Wasserstoff am — Pol ausscheidet, wie dieses Matteucci (*Schw.* 60, 305) nachgewiesen hat, und dadurch eine Durcheinanderschiebung der Atome in den zwischen den beiden Elektroden befindlichen Flüssigkeiten des Körpers zuwege bringt; indem hierdurch in einzelnen Organen andere Salze entstehen können, als die früheren waren, kann eine Reizung die Folge sein. Erstere Ursache kommt vorzugsweise bei El. von gröfserer Spannung, wie Maschinen-El. in Betracht; letztere bei der galvanischen, und hieraus ist vielleicht die verschiedene Sensation, welche beide Arten von El. erregen, einem Theil nach abzuleiten. Schon ein einzelnes Metallpaar, unter sich und mit verschiedenen Theilen des Körpers in Berührung, muss Durcheinanderschiebung und Mischungsänderung bewirken, und hierauf beziehen sich vorzüglich Galvani's und Humboldt's Beobachtungen.

Sauerstoffsaure schwere Metalloxyde.

Die Verbindungen der Sauerstoffsäuren mit schweren Metalloxyden geben in der Regel an der Anode Säure und Sauerstoffgas und an der Kathode reducirtes Metall, und nur in dem Falle auch Wasserstoffgas, wenn der el. Strom zu stark ist, und sich einem Theil nach auf das

---

*) Erman unterschied aufser den *vollkommenen Leitern* und den *Nichtleitern* noch folgende Classen von Leitern: 1) *Bipolarleiter* (Wasser). Mit dem einen Pol der Säule und dem Erdboden in Verbindung, leitet das Wasser die El. des Pols ab. Mit beiden Polen verbunden gestattet es nicht die Vereinigung der in den Polen angehäuften Ell., die Pole behalten ihre frühere el. Spannung und dieselbe zeigt sich auch im Wasser, so dass die dem + Drathe zunächst liegende Hälfte positiv, die andere negativ erscheint. [Der grofse Widerstand, den das reine Wasser der Durcheinanderschiebung der Atome darbietet, bewirkt die Anhäufung der Ell. in den Polen bis zu einer grofsen Spannung; aber Isolation findet keineswegs statt, es tritt fortwährend El. ins Wasser]. — 2) *Unipolarleiter.* Sie entladen, gleich den Bipolarleitern, jeden einzelnen Pol, wenn sie mit diesem und dem Erdboden in Berührung sind, und sie gestatten gleich jenen, zwischen den beiden Polen befindlich, nicht die Vereinigung der beiden Ell. Werden sie jedoch im letzteren Falle zugleich mit einem guten Leiter berührt, welcher mit dem Erdboden in Verbindung steht, so leitet dieser nur die El. des einen Pols ab, während die des andern übrig bleibt. *Positive Unipolarleiter* (Flamme des Weingeistes und anderer Kohlenwasserstoffverbindungen) sind daher solche, welche, in dem Kreise der Voltaischen Säule befindlich, in den guten Leiter die + El. überströmen lassen; — *negative Unipolarleiter* (feste alkalische Seife, trocknes Eiweifs) dagegen leiten unter diesen Umständen blofs die — El. ab. [Die Ursache dieser Eigenthümlichkeit bei der Seife ist oben erklärt; bei den übrigen Materien liegen vielleicht ähnliche Ursachen zu Grunde].

Wasser wirft. Bei einigen Metallsalzen (Mangan, Blei, Silber) tritt der am + Pol abgeschiedene Sauerstoff an das Metalloxyd des dort befindlichen Salzes, und bildet damit ein sich absetzendes Hyperoxyd. Bestehen die Elektroden aus demselben Metall, welches die Lösung enthält, so nimmt der Sauerstoff und die Säure, die sich an der Anode ansammeln, wieder das verlorene Metall aus derselben auf, und erzeugen das alte Salz wieder, so dass die Flüssigkeit unverändert bleibt, und bloſs die Anode um so viel an Metall abnimmt, als sich an der Kathode reducirt.

Manganoxydsalze setzen am + Pol ein Hyperoxyd ab. Balard.

Schwefelsaures Zinkoxyd in Wasser giebt am — Pol graues metallglänzendes pulvriges Zink. H. Davy.

Geschmolzenes *boraxsaures Bleioxyd* giebt an der Kathode Blei, an der Anode Sauerstoffgas und Boraxsäure. Faraday.

Wässriges *salpetersaures* oder *essigsaures Bleioxyd* giebt am — Pol Blei, am + Pol braunes Bleihyperoxyd. Faraday. — Schaltet man in die Kette ein Voltameter ein, so zeigt es sich, dass das Volum des aus dem wässrigen essigsauren Bleioxyd an der Anode entwickelten Sauerstoffgases bloſs $\frac{1}{10}$ des im Voltameter erhaltenen Knallgases beträgt, weil der meiste Sauerstoff zur Bildung des Hyperoxyds verwendet wird, dessen Menge sich zu der des an der Kathode abgeschiedenen Bleis verhält = 5 : 3 [?]. — Geht der Strom durch entwässerten, dann geschmolzenen Bleizucker, so erzeugt sich an der Anode ebenfalls Hyperoxyd unter geringer Sauerstoffgasentwicklung; auf 9 Th. (1 At.) im Voltameter zersetztes Wasser erhält man 103,4 Th. (1 At.) Blei an der Kathode, und sein Gewicht verhält sich zu dem des erzeugten Hyperoxyds ebenfalls = 3 : 5 [?]. Matteucci (*Ann. Chim. Phys.* 71, 90).

Aus wässrigem *Eisenvitriol* setzt sich bei Anwendung einer 100-paarigen Säule an den + Platindrath metallisches Eisen in kleinen Körnern ab. Becquerel.

In wässrigem *schwefelsauren Kupferoxyd* überkupfert sich der negative Platindrath, während sich am positiven Säure sammelt und Sauerstoffgas entwickelt. Bei Kupferdräthen nimmt der positive um so viel an Kupfer ab, als der negative zunimmt, und die Lösung behält ihre ursprüngliche Mischung.

Dient actives Eisen in Kupfervitriollösung als Anode, so löst es sich auf, ohne dass sich Kupfer daran absetzt, was aber beim Oeffnen der Kette sogleich erfolgt. Ein passiver Eisendrath als Anode, zuletzt die Kette schlieſsend, bedeckt sich nicht mit Kupfer und löst sich nicht, sondern entwickelt Sauerstoffgas. Schönbein.

Wässriges *salpetersaures Silberoxyd* setzt am negativen Platindrath Silber, am positiven krystallisirtes Silberhyperoxyd ab. Ritter, Ruhland (*Schw.* 15, 414). — In geschmolzenem salpetersauren Silberoxyd entwickelt die Anode viel Sauerstoffgas, während sich die Kathode mit 1 At. Silber auf 1 At. im Voltameter zersetztes Wasser bedeckt. Die wässrige Lösung verhält sich ebenso, und entwickelt an der Anode Sauerstoffgas, setzt aber auch Hyperoxyd ab. Matteucci. — Eisendrath als Anode oxydirt sich nicht, sondern entwickelt Sauerstoffgas und bedeckt sich bei stärkerm Strom mit Hyperoxyd. Poggendorff (*Pogg.* 54, 357). Ebenso bedeckt sich passives Eisen als Anode mit Hyperoxyd. Schönbein.

Nobilische Ringe. Besteht die eine Elektrode aus einer blanken Metallplatte, die andere aus einem feinen Platindrath, der in einer Entfernung von $\frac{1}{2}$ Linie der Platte gegenübersteht, so bildet sich häufig an dem dem Drathe zunächst liegenden Theile der Platte ein gefärbter Ring oder Punct, der mit mehreren, oft 4, verschieden gefärbten concentrischen Ringen umgeben ist. So geben Silberplatten als Anoden farbige Ringe in Lösungen von Phosphorsäure, kohlensaurem Kali, schwefelsaurem Natron, Salmiak, Chlorkalium, Kochsalz (in welchen Chlormetallen

auch Kupfer und Messing Ringe geben, aber nicht Zinn oder Platin), Brechweinstein, Zinkvitriol, Chlorkobalt, schwefel-, salpeter- oder essigsaurem Kupferoxyd, Chlorplatin u. s. w. — Lösungen von schwefelsaurem Manganoxydul, salpetersaurem Wismuthoxyd und Bleizucker geben auch auf negative Platin- oder Gold-Platten Ringe. Auch erhält die Silberplatte Ringe, wenn sie in Lösungen von Brechweinstein, Kupfersalzen oder Chlorplatin als Kathode dient. Nobili.

[Diese Erscheinungen gehören in die Lehre von Newton's Farbenringen, und sind mit Faraday, Warington und Schönbein von Zersetzungsproducten abzuleiten, welche in verschieden dicken Schichten die Metallplatte überziehn. Diese Zersetzungsproducte entstehen theils blofs aus der Flüssigkeit; so setzen Mangansalze Manganhyperoxyd, Bleisalze Bleihyperoxyd und Wismuthsalze wahrscheinlich Wismuthhyperoxyd ab; und durch diese erhalten auch Gold- und Platin-Platten farbige Ringe. — Theils entstehen die Ueberzüge aus der Verbindung eines aus der Flüssigkeit abgeschiedenen Stoffes mit dem Metall der Platte; so bilden Chlormetalle auf Silber oder Kupfer unlösliches Chlorsilber und Halb-Chlorkupfer, und Sauerstoffsäuren oder ihre Salze bilden auf Silber wahrscheinlich Silberhyperoxyd. — Dient das Silber als Kathode, so werden die Ringe durch verschieden dicke Schichten des sich ausscheidenden Metalls veranlasst].

Die durch Bleizucker erzeugten Ringe verhalten sich bei der chemischen Untersuchung wie Bleihyperoxyd. Verdunstendes Iod giebt auf Silber- oder Kupfer-Platten dieselben Farben; ein Metall, welches beim Erhitzen an der Luft sich mit einer immer dickern Schicht von Oxyd bedeckt, zeigt sie ebenfalls. Warington (*Phil. Mag.* J. 16, 52).

Leichter oxydbare Metalle als Anoden in salpeter- oder essig-saurem Bleioxyd gestatten nicht die Erzeugung von Bleihyperoxyd; nur das Eisen macht eine Ausnahme, weil es bald in den passiven Zustand übergeht, und ein Eisendrath färbt sich schnell zu wiederholten Malen roth, blau, gelb, roth blau, gelb u. s. w., doch ist jedesmal die Farbenschattirung tiefer, zuletzt so tief, dass die Farben nicht mehr unterschieden werden können. Schönbein.

Um einen Nobilischen monochromatischen Ueberzug über Platin zu erhalten, dienen: Chlormangan in 8 Th. Wasser, schwefelsaures Manganoxydul-Kali in 12, essigsaures Manganoxydul in 15, bernsteinsaures in 16, oder hippursaures in 12 Th. Wasser gelöst. Man füllt mit einer dieser Lösungen die gut geputzte Platinschale, die mit dem + Pol einer aus 4 Plattenpaaren (jede Platte von 36 Quadratzoll Fläche) und verdünnter Schwefelsäure erbauten Säule verbunden ist (bei stärkerer Säule ist gröfsere Verdünnung der Salze nöthig), und senkt in die Flüssigkeit als Kathode horizontal eine Platinscheibe von $\frac{3}{4}$ Zoll Durchmesser. Bei schwefelsaurem Manganoxydul-Kali, bernsteinsaurem oder essigsaurem Manganoxydul entsteht immer nur eine Farbe, erst goldgelb, dann purpurn, dann grün; man hat daher den Strom zu unterbrechen, sobald die gewünschte Farbe völlig eingetreten ist. Bei hippursaurem Manganoxydul wird die Schale zuerst vergoldet, dann prächtig bläulich purpurroth. Chlormangan liefert sehr schöne breite, abwechselnd purpurne, grüne, goldgelbe und blaue Ringe, die von einer breiten goldgelben Zone umgeben sind. R. Böttger (*Pogg.* 50, 45).

Auch eine einfache galvanische Kette liefert Nobilische Ringe: Berührt man ein Silberblech unter Kupfervitriollösung mit der Spitze eines Zinkstücks, so lagern sich um den Berührungspunct blaue und grüne Ringe, die nach dem Entfernen des Zinks verschiedene Farben durchlaufen, und bei Dunkelblau und hellerem Grün stehen bleiben. — In der farblosen Kupferlösung, die man durch Zusammenstellen von Kupferfeile mit gesättigter Salmiaklösung in einem verschlossenen lufthaltenden Gefäfse erhält, verkupfert sich Silber oder Platin, wenn es unter der Flüssigkeit mit einer Zinkspitze berührt wird, aber mit der Entfernung des Zinks verschwindet die Verkupferung von aufsen [wo sie am dünnsten

ist] nach innen. FECHNER (*Schw.* 55, 442). Taucht man jedoch das so überkupferte Platin sogleich in Wasser, wodurch die ammoniakalische Flüssigkeit, welche die Wiederauflösung bewirkt, entfernt wird, so ist die Ueberkupferung bleibend; und wenn man das Zink längere Zeit, ungefähr 2 Minuten, mit dem Platin in der ammoniakalischen Kupferlösung zusammenlässt, bis das Zink Gas entwickelt, und Kupfer mit schwarzer Farbe fällt, so verliert das Platin seinen dünnen Kupferüberzug, und bedekt sich mit mannigfachen Tönen von Gelb, Grün, Roth und besonders von Schwarz, welche Farbe es dann nach dem Trocknen behält. BÖTTGER (*J. pr. Chem.* 8, 476).

Zersetzungen organischer Verbindungen durch den el. Strom s. bei Kleesäure, Weinsäure, Essigsäure, Holzgeist, Weingeist, Aether und den organischen Salzbasen.

Zersetzung mehrerer sich berührenden Flüssigkeiten.

Hat der el. Strom mehrere Flüssigkeiten zu durchlaufen [oder durch dieselben die Durcheinanderschiebung zu bewirken], welche sich entweder unmittelbar berühren, oder durch einen porosen Körper von einander getrennt sind, so treten anfangs an der Anode bloſs die Anionen derjenigen Flüssigkeit auf, welche mit der Anode in Berührung ist; aber bei längerer Dauer des Stroms oft auch die der am —Pol oder der in der Mitte befindlichen Flüssigkeit. Ebenso verhält es sich mit der Kathode.

[Da, wo sich die verschiedenen Flüssigkeiten berühren, tritt mittelst der Durcheinanderschiebung jedesmal 1 At. Anion der der Kathode zunächst liegenden Flüssigkeit an 1 At. Kathion der der Anode zunächst liegenden Flüssigkeit, und so rücken die Anion-Atome ersterer Flüssigkeit immer weiter gegen die Anode vor, und die Kathionatome der letzteren Flüssigkeit gegen die Kathode; erst wenn sie an diesen angelangt sind, werden sie ausgeschieden. Befindet sich z. B. Wasser am + Pol, und Salzsäure am — Pol, so zersetzt sich an ersterem 1 At. Wasser, unter Abscheidung von Sauerstoffgas, an letzterem 1 At. Salzsäure unter Freiwerden von Wasserstoffgas. Mittelst der Durcheinanderschiebung gelangt vom Wasser 1 At. Wasserstoff und von der Salzsäure 1 At. Chlor an die Gränze, und hier verbinden sie sich zu Salzsäure (*App.* 33). Dem ersten At. Chlor, welches die Gränze überschritten hat, folgt ein zweites, u. s. f. und so gelangt endlich die Verbindung von Chlor und Wasserstoff bis an den + Pol, und jetzt erst wird an diesem Chlor frei. Befindet sich am — Pol schwefelsaures Kupferoxyd, am + Pol Wasser, so wird am — Pol Kupfer, am + Pol Sauerstoff frei, und an der Gränze verbindet sich der Sauerstoff des Kupferoxydes mit dem Wasserstoff des Wassers, welches zugleich die frei gewordene Schwefelsäure aufnimmt. — Befindet sich am — Pol Chlornatrium, am + Pol schwefelsaures Kupferoxyd, so scheidet sich an ersterem Natrium ab (welches aber mit dem Wasser Natron und Wasserstoffgas liefert), und am + Pol Sauerstoffgas und Schwefelsäure; an der Gränze tritt Chlor ans Kupfer].

Zu Anstellung der hierher gehörigen Versuche dienen folgende Apparate: *App.* 2, bei welchem die 2 Schalen, Becher oder Röhren a b durch einen befeuchteten Docht h von Amianth vereinigt sind, und in welche die 2 Polardräthe tauchen; — *App.* 3, mit einer Scheidewand von Blase; — die U-Röhre *App.* 4, welche entweder in jedem Schenkel 1 Flüssigkeit hält (theils in freier Berührung, theils unten bei h durch Thon, Baumwolle u. s. w. geschieden), oder bei h eine schwerere Flüs-

sigkeit, und in jedem Schenkel eine andere; — *App.* 5, von welchem dasselbe gilt; — *App.* 6, in welchem die Flüssigkeiten blofs über einander geschichtet werden; — *App.* 7, bei welchem die Röhre a unten mit Blase oder Thon verschlossen ist; — *App.* 8, auch hier die Röhren a b mit Thon verschlossen; — *App.* 9, von dem dasselbe gilt, wie von *App.* 2. — Bei den Abbildungen aller dieser Apparate hat man sich an der Stelle von *Galv.* eine galvanische Batterie zu denken.

Zweierlei Flüssigkeiten, in zwei Abtheilungen.

Ist Wasser von verdünnter Schwefelsäure durch eine Membran geschieden, so wird der Strom weniger aufgehalten, wenn die + El. ins Wasser und die — El. in die Säure geleitet wird, als umgekehrt. Matteucci.

Folgende Tafel giebt eine Uebersicht der beobachteten Zersetzungen. Zuerst ist angegeben, in welchem Apparate der Versuch angestellt wurde; dann, welche Flüssigkeit sich in der positiven und welche sich in der negativen Abtheilung befand; dann welche Stoffe sich am positiven und negativen Polardrath (der in der Regel aus Platin besteht) abschieden; endlich der Name des Beobachters. Sämmtliche Verbindungen sind in Wasser gelöst. c bedeutet das bei manchen Apparaten vorkommende mittlere Gefäfs mit der darin enthaltenen Flüssigkeit.

	Flüssigkeiten			abgeschieden			
App.	in +	in c	in —	an +	in c	an —	Beobachter
2	HO . .	. .	HO,SO^3	O . .	.	S . .	H. Davy [1]
2	HO . .	. .	HCl . .	O . .	.	H . .	Connell [2]
2	HO . .	. .	HJ . .	O . .	.	H . .	— — [2]
2	HCl . .	. .	HO . .	Cl . .	.	H . .	— —
2	HJ . .	. .	HO . .	J . .	.	H . .	— —
2	HO . .	. .	KCl . .	O . .	.	KO; H	— — [3]
2	HO . .	. .	KJ . .	O . .	.	KO; H	— — [3]
2	KCl . .	. .	HO . .	Cl . .	.	H . .	— —
2	KJ . .	. .	HO . .	J . .	.	H . .	— —
2	HO . .	. .	KO,SO^3	SO^3; O	.	KO; H	H. Davy [4]
2	KO,SO^3	. .	HO . .	- -	.	- -	— — [4]
2	HO . .	. .	CaO,SO^3	- -	.	CaO; H	— — [5]
2	CaO,SO^3	. .	HO . .	- -	.	- -	— — [5]
4	CaO,NO^5	. .	HO . .	NO^5; O	.	- -	— — [6]
9	MgO,SO^3	HO .	HO . .	SO^3; O	MgO	H . .	— — [7]
8	KO . .	HO .	HO . .	O . .	.	KO; H	Becquerel
	CaCl .	. .	HO . .	Cl .	.	CaO; H	His. u. Berz. [8]
	HO . .	. .	CaCl .	- .	.	- -	— — [8]
8	CuO,SO^3	HO .	HO . .	SO^3,O	.	H . .	Becquerel [9]
8	KO,NO^5	KO,NO^5	CuO,SO^3	NO^5,O	.	Cu . .	— — [10]
4	CuO,NO^5	. .	NH^4Cl .	NO^5,O	.	NH^3H	Gm. [11]
7	CuO,SO^3	. .	KO . .	SO^3,O	.	H . .	Daniell [12]
8	NaCl .	NaCl .	MgCl .	Cl . .	.	Mg .	Becquerel [13]
8	- . .	- .	GCl . .	Cl . .	.	G . .	— — [14]
8	- . .	- .	ZrCl .	Cl . .	.	Zr . .	— —
8	- . .	- .	FeCl . .	Cl . .	.	Fe . .	— —
4	NH^4,Cl .	. .	NaO,SO^3	Cl,SO^3	.	NaO .	Gm. [15]

1) Der am — Pol aus dem Wasser des Vitriolöls direct ausgeschiedene Wasserstoff verbindet sich zufolge Faraday's Ansicht mit dem Sauerstoff der Schwefelsäure und macht ihren Schwefel frei.

2) Zugleich sammelt sich in der positiven Abtheilung Salzsäure oder Hydriodsäure, aber freies Chlor oder Iod zeigt sich nur, wenn der Strom sehr lange wirkt. Also scheinen die Wasserstoffsäuren nicht direct zer-

setzt zu werden. CONNELL. [Zu diesem Schluss ist man nach Obigem (S. 412) nicht genöthigt].

3) Auch hier sammelt sich in dem + Becher Salz- oder Hydriod-Säure, aber kein freies Chlor oder Iod. CONNELL.

4) Bei hinreichender Dauer des Stroms befindet sich am Ende alles Kali im — Becher und alle Säure im + Becher. Dem schwefelsauren Kali gleich verhalten sich andere Salze der Alkalien mit Wasser. Hält daher der + Becher Wasser, durch Lackmus gefärbt, der — Becher Wasser, durch Curcuma gefärbt, so tritt in beiden Röthung ein, weil sich aus den in diesen Farbstoffen befindlichen Salzen Säure an den + Pol und Alkali an den — Pol begiebt. Je länger der Amianthdocht, oder der Zwischenraum zwischen dem + und — Drath, desto langsamer erfolgt die Ueberführung von Schwefelsäure und Kali. So dauert es bei einer Säule von 100 Plattenpaaren nur 5 Minuten bis sich im + Becher Säure zeigt, wenn die Entfernung der Polardräthe einen Zoll beträgt; aber 14 Stunden bei 8 Zoll Entfernung, wenn der positive und mittlere Becher c, so wie die 2 Dochte (*App.* 9) Wasser halten. — Befindet sich in dem + Becher und in dem mittleren Wasser, durch Lackmustinctur gebläut, und im negativen schwefelsaures Kali, so zeigt sich die erste Röthung am + Drath und nicht etwa im mittleren Becher und den beiden Dochten, wiewohl die aus dem — Becher fortgeführte Schwefelsäure erst diese zu durchlaufen hat, bevor sie an den + Drath gelangt. Ebenso, wenn der + Becher das schwefelsaure Kali hält, und der mittlere und der — Becher Wasser, durch Curcuma gelb gefärbt, so zeigt sich die erste Röthung durch freiwerdendes Kali am — Drath. H. DAVY. — Wenn man den + Schenkel und den untern Theil des — Schenkels der U-Röhre (*App.* 4) mit wässrigem schwefelsauren Kali füllt, die im —Schenkel stehende Lösung mit einer Wasserschicht behutsam bedeckt, diese mit gewaschner Baumwolle und diese mit einer zweiten Wasserschicht, in welche der — Drath taucht, so sammelt sich bei Anwendung einer kleinen 50paarigen Batterie Kali in der obern Schicht. Sind die beiden Wasserschichten mit der Tinctur der Blume von *Alcea rosea* gefärbt, und taucht der — Drath in die Lösung des schwefelsauren Kalis und der + Drath in die oberste Wasserschicht, so zeigt sich an dieser die Röthung dicht am + Drath zuerst, und erst, nachdem sie völlig geröthet ist, röthet sich auch die untere Schicht. GM.

5) Bei diesen 2 Versuchen bestand der + oder der — Becher aus Gyps und war mit Wasser gefüllt, in welchem sich allmälig Gyps löste und zersetzt wurde. H. DAVY.

6) Der + Schenkel der U-Röhre und der unterste Theil des — Schenkels enthielt eine concentrirte Lösung von salpetersaurem Kalk; über diesen wurde behutsam Wasser, dann feuchte Baumwolle, dann Wasser geschichtet, in welches der — Drath einer kleinen 50paarigen Säule 48 Stunden lang tauchte. Die obere und untere Wasserschicht war mit Kalk beladen; etwas Kalk hatte sich an den — Drath gesetzt, aber der meiste, als krystallisirtes Hydrat, an die Gränze zwischen salpetersaurem Kalk und Wasser.— Befinden sich im —Schenkel 3 Wasserschichten, durch 2 Schichten Baumwolle getrennt, und sind die 2 oberen durch Curcumatinctur gefärbt, so tritt die Röthung zuerst in der obersten Schicht ein, dicht am — Drath; erst wenn die obere Schicht völlig geröthet ist, röthet sich auch die untere, und zwar von oben nach unten fortschreitend. Ebenso verhält es sich mit der grünen Färbung, wenn die 2 Wasserschichten mit der Tinctur der Blumen von *Alcea rosea* gefärbt sind. GM.

7) Bei diesem Versuch fiel Bittererde im mittleren Becher nieder, aber sie gelangte nicht an den — Drath. H. DAVY. Ebenso fand FARADAY, dass wenn völlig Alkali-freies Wasser über Bittersalzlösung geschichtet ist, und in ersteres der — Drath, in letztere der + Drath taucht, sich die Bittererde nicht am — Drath, sondern an der Gränze zwischen beiden Flüssigkeiten abscheidet. Dasselbe erhielt ich mit *App.* 4; alle

Bittererde an der Gränze der 2 Flüssigkeiten, keine am — Drath. — [Die schwefelsaure Bittererde zersetzt sich in Schwefelsäure und Sauerstoff, die nach dem + Pol wandern, und in Magnium, welches sich gegen den — Pol begiebt. An der Gränze der Flüssigkeiten angelangt, verbindet es sich mit dem Sauerstoff des nächsten Wasseratoms zu Bittererde, welche sich, da sie höchst wenig in Wasser löslich ist, ausscheidet]. — So fand auch H. Davy, dass wenn der + Becher (*App.* 2) wässriges salpetersaures Silberoxyd enthält, und der — Becher Wasser, sich metallisches Silber an der ganzen Oberfläche des Amianthdochtes absetzt.

8) Hisinger u. Berzelius bedienten sich bei ihren Versuchen einer U-Röhre, deren nach unten gekehrte Oeffnungen mit Stöpseln, welche die Polardräthe enthielten, verschlossen waren; die Biegung hatte eine Oeffnung, um das in ihr aufsteigende Gas sammeln zu können. Aber diese Gasentwicklung musste eine Mischung der Flüssigkeiten veranlassen.

9) Es gelangt kein Kupfer an den — Drath, weil es in Wasser nicht löslich ist. Becquerel.

10) Anfangs setzen sich Krystalle von schwefelsaurem Kupferoxyd-Kali in der negativen Röhre ab, weil Kali eindringt; diese werden erst nach Zersetzung sämmtlichen Salpeters zerstört, und es sammelt sich dann auch Schwefelsäure in der positiven Röhre. Becquerel.

11) Die schwerere Kupferlösung füllte auch einen Theil des — Schenkels; nach 24stündiger Wirkung einer 12paarigen Säule zeigte sich in der Flüssigkeit des + Schenkels keine Spur Chlor, und am — Drath nur ein leiser Hauch von Kupfer. Gm.

12) An die untere Fläche der Blase, welche die das Kali haltende — Röhre verschliefst, setzt sich metallisches Kupfer, mit schwarzem Oxyd und blauem Oxydhydrat gemengt, letzteres wohl von der rein chemischen Wirkung des Kalis auf das Kupfersalz herrührend. Gleich dem Kupfersalz verhalten sich salpetersaures Bleioxyd, Quecksilberoxydul und Silberoxyd, und schwefelsaures Eisenoxydul oder Palladiumoxydul. Dagegen setzt Bittersalz blofs Bittererde an die Blase ab. Daniell.

13) Bei diesem und den folgenden Versuchen Becquerel's müssen die Auflösungen sehr concentrirt sein, damit nicht blofs Wasser zersetzt wird, und die Batterie muss aus 30 bis 100 Paaren bestehen. Es entwickelt sich nur eine Spur Wasserstoffgas. Becquerel.

14) Die Lösung von Chlor-Glycium und die von Chlor-Zirkonium muss etwas Chloreisen beigemischt enthalten, wenn sich das Glycium und Zirkonium abscheiden soll; zuerst setzt sich eisenhaltiges Glycium oder Zirkonium an den — Drath, dann reines. Becquerel.

15) Im + Schenkel sammelte sich jedesmal Schwefelsäure an, aber im — Schenkel nur bisweilen Ammoniak. — Hält der + Schenkel und der untere Theil des — Schenkels der U-Röhre salpetersaures Bleioxyd, ist dieses im — Schenkel mit einer 1 Zoll hohen Baumwollenschicht bedeckt, die mit Salpeterlösung befeuchtet, und mit derselben Lösung bedeckt ist, so setzt sich bei 24stündiger Wirkung einer kleinen 50-paarigen Säule viel Bleihyperoxyd an den + Drath, aber kein Blei an den — Drath. Gm.

Zweierlei Flüssigkeiten in drei Abtheilungen, die eine Flüssigkeit in der mittleren, die andere in den zwei äufseren.

Sämmtliche Versuche der folgenden Tabelle von Davy und Connell wurden mit *App.* 9 angestellt; Delarive dagegen stellte die 3 Abtheilungen mittelst 2 senkrechter Blasen her.

Flüssigkeiten im + und — Becher	im mittleren	abgeschieden an +	an —	Beobachter
HO	J oder Br . .	O . .	H . .	CONNELL [1])
HO	SO^3, verdünnt	SO^3; O	H . .	— — [2])
HO	KO, verdünnt	O . .	KO; H	— — [2])
HO	KCl	HCl,O	KO; H	H. DAVY [3])
HO	NH^4Cl . . .	HCl,O	NH^3; H	CONNELL
HO	KJ	JO^5 .	KO; H	— — [4])
NH^4ClO^5 . .	ZnO, SO^3 . .	Cl . .	NH^3; H	DELARIVE [5])
ZnO,S . . .	NH^4Cl . . .	SO^3; O	Zn . .	— — [5])

1) Das in Wasser gelöste Brom und Iod geht weder in den +, noch in den — Becher über. CONNELL.

2) Der Uebergang der Schwefelsäure in den + Becher und der des Kalis in den — Becher zeigt sich schon in einigen Minuten; der entgegengesetzte Becher enthält nichts von diesen Substanzen, also ist der Uebergang nicht durch Capillarität, sondern durch den el. Strom bewirkt. Also vermögen auch Säuren, ohne Vermittelung von Basen, an den + Pol, und Alkalien, ohne Vermittelung von Säuren, an den — Pol zu wandern. CONNELL.

3) Wie das Chlorkalium verhält sich auch das Chlorcalcium und Chloreisen. CONNELL.

4) An der Gränze zwischen Iodkalium und dem positiven Wasser entsteht zuerst Hydriodsäure; diese wird aber durch den gegen den + Pol wandernden Sauerstoff in Iodsäure verwandelt. Befinden sich daher auf der + Seite 2 mit Wasser gefüllte Gefäfse, so findet man in dem das KJ berührenden Hydriodsäure und in dem, in welches der + Drath taucht, Iodsäure. CONNELL.

5) Also werden blofs diejenigen Flüssigkeiten zersetzt, welche die Polardräthe berühren. DELARIVE. [Bei längerer Dauer des Versuchs würden wahrscheinlich auch die Bestandtheile der mittleren Flüssigkeit an den Polen aufgetreten sein].

Halten die 2 äufseren Becher (*App.* 9) Kochsalzlösung und der mittlere wässriges salpetersaures Silberoxyd, so erscheint augenblicklich im + Becher Chlor, im — Becher Natron nebst Wasserstoffgas; im mittleren Becher entstehen 2 Niederschläge; der eine, lockere, da, wo von dem + Becher her Natron in die Silberlösung getreten ist, der andere, dichte, da, wo von der — Seite aus Chlor in sie überging. H. DAVY.

Ein Lorbeerblatt mit dem einen Ende in den Wasser-haltenden Becher a (*App.* 2) tauchend, mit dem anderen Ende in b, erscheint nach längerer Einwirkung des el. Stroms braun, wie geröstet; das Wasser im +Becher ist wasserhell, riecht nach Pfirsichblüthe, das des —Bechers hält Kali, Kalk, Harz und grünen Farbstoff. — Eine Krausemünz-Pflanze, auf diese Weise 10 Minuten lang dem Strom ausgesetzt, erholt sich wieder, aber nach 4stündiger Einwirkung verwelkt sie. Im +Becher sammelt sich dabei Schwefelsäure, Salzsäure und eine, den salzsauren Kalk fällende Säure (Kleesäure?), im — Becher Kali und Kalk. H. DAVY.

Verschliefst man die unteren Enden von 2 Glasröhren durch die Enden eines Stängels von *Cactus flagelliformis*, füllt sie mit Wasser und taucht in jede Röhre einen Polardrath, so wird das dem + Pol zugekehrte Ende des Stängels gelblich und zusammengeschrumpft, während das andere sich dunkelgrün färbt und aufschwillt. Das Wasser der + Röhre hält Chlor, das der — Röhre Kali. HISINGER (*Gilb.* 27, 304).

Dient eine Thierblase als Scheidewand zwischen reinem Wasser, so sammelt sich aus dem Kochsalz der Blase Chlor am + und Natron am —Pol. H. DAVY. (Daher PACHIANI's vermeintliche Erzeugung von Chlo

aus Wasser, *Gilb.* 21, 108, 113 u. 125; 22, 202, 208, 210 u. 220; 23, 463). — Vermittelt ein 2 Zoll langer, ½ Zoll dicker Muskelstreifen die Verbindung der 2 mit Wasser gefüllten Becher (*App.* 2), so erscheint er nach 5tägiger Einwirkung des Stroms einer 150paarigen Säule trocken und hart, und hinterlässt beim Verbrennen kein Salz in der Asche; dafür hält der + Becher Phosphor-, Schwefel-, Salz- und Salpeter-Säure und der — Becher Ammoniak, Kali, Natron und Eisen. — Taucht man einen gut gewaschenen Finger in den + Becher und einen andern in den — Becher, so sammelt sich in ersterem Phosphor-, Schwefel- und Salz-Säure, in letzterem Alkali. H. DAVY.

Verschliefst man die untern Enden von 2 Glasröhren durch einen Streifen Muskelfleisch, welches man unter Wasser feucht erhält, füllt sie mit Wasser und leitet in dieses 24 Stunden lang den el. Strom, so erscheint das Fleisch-Ende in der + Röhre dem geronnenen Eiweifs ähnlich, ist durchsichtig und geruchlos; das in der — Röhre ist stärker geröthet, durchscheinend, riecht faulig und ist mit einer Lage Blutwasser bedeckt; im wenig gefärbten Wasser der + Röhre findet sich freie Salzsäure nebst Flocken von geronnenem Eiweifsstoff und das gelbliche Wasser der — Röhre hält Natron. HISINGER.

Auch Mineralien halten, wahrscheinlich von dem Seewasser, welches sie einst bedeckte, Salze, deren Bestandtheile unter ähnlichen Umständen an die Polardräthe übergehen. Befindet sich ein Becher von carrarischem Marmor in einem Platintiegel, werden beide so weit mit Wasser gefüllt, dass es etwas über die Ränder des Marmorbechers hinweggeht, und steht der Tiegel mit dem + Pol in Verbindung, während der — Drath in das Wasser des Marmorbechers taucht, so sammelt sich in diesem aufser Kalk zugleich Natron. Auf dieselbe Weise geben auch Thonschiefer und Serpentin Natron. — Auch Glasgefäfse, welche Wasser halten, durch das der el. Strom geht, werden angegriffen, und liefern am — Pol Natron. H. DAVY.

Dreierlei Flüssigkeiten.

	Flüssigkeiten			abgeschieden			
App.	in +	in c	in —	an +	in c	an —	Beobachter
9	HO .	KO,SO^3	BaCl .	SO^3,ClH	. .	. .	H. DAVY 1)
9	KO,SO^3	BaCl .	HO .	. .	. .	BaO : KO	— — 2)
9	BaCl .	KO,SO^3	HO .	. .	BaO,SO^3	KO .	— — 3)
9	HO .	AgO,SO^3	BaCl .	SO^3 .	AgCl .	. .	— — 4)
9	HO .	KO . .	KO,SO^3	SO^3 .	. .	. .	— — 5)
9	KO,SO^3	SO^3 .	HO .	. .	. .	KO .	— — 6)

1) Die Schwefelsäure fängt nach 5 Minuten im Wasser sich zu zeigen an, die Salzsäure nach 2 Stunden. H. DAVY.

2) Der Baryt zeigt sich im Wasser nach einigen Minuten, das Kali nach 1 Stunde. H. DAVY.

3) Das Kali erscheint augenblicklich im Wasser, dagegen geht selbst in 10 Stunden kein Baryt in dasselbe über, weil er beim Durchgang durch das schwefelsaure Kali im mittleren Gefäfse als schwefelsaurer Baryt gefällt wird. H. DAVY.

4) Die Salzsäure konnte nicht zum Wasser übergehen, weil sie im mittleren Gefäfse durch das schwefelsaure Silberoxyd gefällt wurde. H. DAVY.

5) Statt des Kalis kann auch der mittlere Becher Ammoniak, Natron oder Kalkwasser halten, die Schwefelsäure geht immer hindurch. Sind die alkalischen Lösungen verdünnt, so zeigt sich die Schwefelsäure schon nach 5 Minuten im Wasser (bei einer Säule von 150 Paaren); aber durch concentrirtes Kali oder Natron geht die Säure nur langsam. Aehnlich verhält sich Salpeter oder Kochsalz statt des schwefelsauren

Kalis. Ebenso geht Salz- und Salpeter-Säure durch Baryt- oder Strontian-Wasser im mittleren Becher hindurch. Wenn aber der — Becher ein schwefelsaures Salz hält, z. B. schwefelsaures Kali, und der mittlere Baryt-Wasser, so fällt alle in dieses tretende Schwefelsäure als schwefelsaurer Baryt nieder, und es erscheint im + Becher keine Säure; bei Strontian-Wasser zeigt sich nach 3 Tagen eine Spur [wohl weil der schwefelsaure Strontian etwas löslicher ist]. H. Davy.

6) Der + Becher kann auch statt des schwefelsauren Kalis irgend ein anderes Kali-, Natron-, Kalk- oder Bittererde-Salz enthalten, und der mittlere Becher, statt der Schwefelsäure, Salz- oder Salpeter-Säure, z. B. salpetersaures Kali und Salzsäure; schwefelsaures Natron und Salzsäure; salzsaurer Kalk und Schwefelsäure; salzsaure Bittererde und Schwefelsäure; desgl. Baryt- oder Strontian-Salze und Salz- oder Salpeter-Säure. Immer geht die Basis durch die Säure im mittleren Becher hindurch zum Wasser im — Becher, und zwar um so langsamer, je concentrirter die Säure im mittleren Becher, doch erhält man mit einer 150 paarigen Säule in weniger als 48 Stunden entscheidende Resultate. Bildet aber die Basis mit der Säure des mittleren Bechers ein unlösliches Salz, z. B. Baryt- oder Strontian-Salz im + Becher und Schwefelsäure im mittleren, so gelangt die Basis nicht in den — Becher. — Hält der + Becher schwefelsaures Eisenoxydul, der mittlere Salzsäure, der — Becher Wasser, so zeigt sich nach 10 Stunden grünes Eisenoxydulhydrat im Amianth zwischen mittleren und — Becher, und nach 3 Tagen hat sich viel Hydrat im — Becher abgesetzt. Wie Eisenvitriol verhält sich auch Kupfervitriol, salpetersaures Bleioxyd und salzsaures Zinnoxyd. H. Davy.

Die folgenden Versuche wurden mit der U-Röhre angestellt; die schwerste Flüssigkeit füllte den gekrümmten Theil, die 2 andern die 2 Schenkel; die Wirkung einer Säule von 10 Paaren dauerte 24 Stunden. Es ergiebt sich aus den Versuchen, dass bei Strömen von geringerer Spannung die Flüssigkeiten ihre Bestandtheile nicht so rasch an die ihnen entfernteren Elektroden schicken. Gm.

Flüssigkeiten			es findet sich	
in +	mitten	in —	in + Flüssigkeit	in — Flüssigkeit
NH^4Cl .	$NaCl$ . .	Na,SO^3 .	kein SO^3	kein NH^3
$NaCl$ . .	$CaCl$ . .	NH^3,NO^5	kein NO^5 (aber ClO^5)	
NH^4Cl .	HO,SO^3	$2NaO,PO^5$	kein PO^5	kein NH^3
CaO,NO^5	NaO,NO^5	NH^4Cl . .	kein Cl	kein CaO
PbO,NO^5	KO,NO^5	NH^4Cl . .	PbO^2, kein Cl . .	kein Pb am — Drath
CuO,NO^5	CaO,NO^5	NH^4Cl . .	kein Cl	kein Cu am — Drath [1])
AgO,NO^5	KO,NO^5	KO,SO^3 .	AgO^2, kein SO^3 .	kein Ag am — Drath

1) Es hat sich in keinem Theil des Apparats Kupfer oder Kupferoxyd abgesetzt. Gm.

Hält der + Becher (App. 2) salpetersauren Baryt, der — Becher schwefelsaures Kupferoxyd und ist der Docht h mit Kochsalzlösung getränkt, so erfolgt beim Einwirken des el. Stroms keine Trübung des salpetersauren Baryts, weil die Schwefelsäure, welche sich gegen den + Pol bewegt, in der Kochsalzlösung (als schwefelsaures Natron) bleibt Becquerel.

Diese Versuche sprechen vorzüglich gegen Delarive's Theorie der Elektrolyse (S. 383).

Ist die Röhre a (App. 7) unten mit Thon verschlossen, der mit essigsaurem Natron getränkt ist, hält sie essigsaures Eisen, dem eine Spur essigsaures, schwefelsaures oder salpetersaures Manganoxydul beigemischt ist, und taucht sie in das mit salpetersaurem Kupferoxyd gefüllte Gefäfs b, so reicht der Strom von 1 Plattenpaar hin, um den in a

tauchenden positiven Platindrath (während in b der — Drath geht) mit braunem Manganhyperoxyd zu überziehen, und in einigen Stunden sämmtliches Mangan aus der Eisenlösung abzuscheiden. Ebenso lässt sich das Mangan aus der essigsauren Zinklösung scheiden. Bisweilen färbt sich die Flüssigkeit in a gegen das Ende vorübergehend rosenroth. Ein Bleisalz (statt des Mangansalzes) dem Eisensalze beigemischt, giebt am + Drath braunschwarze Krystalle von Bleihyperoxyd, bis sämmtliches Blei aus der Flüssigkeit entfernt ist; doch ist hier der Strom von einigen Plattenpaaren erforderlich. BECQUEREL.

Elektrische Polarisirung, secundäre Ladung.

Ist ein el. Strom einige Zeit von 2 homogenen (oder auch heterogenen) Metallen in eine Flüssigkeit übergegangen, und trennt man jetzt die Metalle vom El.-Quell und vereinigt sie metallisch (mittelst eines Galvanometers) während sie mit der Flüssigkeit in Berührung bleiben, so strömt El. durch die metallische Verbindung der beiden Metalle in einer Richtung, welche die entgegengesetzte von der früheren ist, d. h. die + El. geht von der früheren Anode durchs Galvanometer zur Kathode. Dieser *secundäre* Strom zeigt sich öfters auch, wenn die 2 Metallstücke nach dem Einwirken des ersten oder *primaren* Stroms, statt mit der fruheren Flüssigkeit, mit frischer zusammengebracht werden; desgl., wenn die Flüssigkeit, welche dem Strome ausgesetzt gewesen war, mit 2 frischen Metallstücken in Berührung gesetzt wird.

[Der secundäre Strom ist im allgemeinen aus den Zersetzungen zu erklären, welche der primäre Strom in der Flüssigkeit veranlasste, und aus den verschiedenen Zersetzungsproducten, welche sich theils an die Anode und Kathode abgesetzt, theils in der positiven und negativen Hälfte der Flüssigkeit angesammelt haben. So wie der primäre Strom aufhört, tritt eine chemische Reaction jener Producte auf einander und auf die Flüssigkeit ein, und hiermit ein el. Strom. Dieser hat immer entgegengesetzte Richtung vom primären Strom, weil letzterer elektronegative Stoffe am + Pol und elektropositive am —Pol anhäufte.]

Zwei Platindräthe, welche den el. Strom durch Quecksilber leiten, werden nicht polarisirt. SCHÖNBEIN, DELARIVE.

Platindräthe in Wasser geben einen schwächeren secundären Strom, als in verdünnten Säuren. DELARIVE.

Elektroden von Platinschwamm in Wasser oder verdünnter Schwefelsäure geben einen viel stärkern und anhaltendern secundären Strom, als Elektroden von dichtem Platin; Platindrath, welcher durch abwechselnde el. Ströme eine pulvrige Oberfläche erhalten hat, verhält sich dem Schwamm ähnlich. DELARIVE.

Das Platin, welches als Kathode dient, wird durch den Wasserstoff von allem Oxyd befreit und dadurch fähig, von Säure- oder Luft-haltendem Wasser schwach angegriffen zu werden; das als Anode gebrauchte Platin (und, in geringerem Grade, der Luft dargebotenes) ist mit Oxyd überzogen. Diese chemische Verschiedenheit der beiden Platinstücke veranlasst den secundären Strom. — Reinigt man zwei Platinplatten gleich gut, und trocknet die eine an der Luft, die andere im Vacuum mit Vitriolöl, so ist erstere, weil sie sich an der Luft oxydirt hat, negativ

gegen letztere in verdünnter Schwefel- oder Salpeter-Säure, dagegen positiv in concentrirter Salpetersäure, weil diese das Oxyd löst. De la Rive.

Ist eine mit verdünnter Schwefelsäure gefüllte Zelle an ihren beiden Enden durch eine Zink- und eine Platin-Platte begränzt, und durch eine zweite Platinplatte in der Mitte in eine Erregungs- und eine Zersetzungs-Zelle geschieden, und wird die Zinkplatte mit der ersten Platinplatte verbunden, jedoch so, dass sich in den Kreis ein mit Iodkaliumlösung befeuchtetes Papier einschalten lässt, so zeigt sich Zersetzung des Iodkaliums und schwache Ablenkung. Wird hierauf die Kette, nach Entfernung des Papiers, metallisch geschlossen, so ist die Ablenkung anfangs viel stärker, hört aber bald auf, durch Polarisation der 2 Platinplatten, und jetzt zeigt sich beim Einschieben des Papiers keine Zersetzung des Iodkaliums mehr; diese tritt aber wieder ein, wenn man die Kette 5 — 10 Minuten geöffnet lässt. Blieb die Kette 1 — 2 Stunden metallisch geschlossen, so stellt sich nach 10 Minuten langem Oeffnen derselben nur ein schwacher Strom ein, und die 2 Platinplatten, durchs Galvanometer verbunden, geben jetzt einen Gegenstrom, wobei + El. von der ersten Platinplatte zur zweiten übergeht. Faraday.

In verdünnter Salzsäure geben Platin, Gold und Silber einen secundären Strom, in verdünnter Schwefelsäure blofs Platin. Dieses giebt sowohl in reinem, als in mit 2 bis 3 Th. Wasser verdünntem Vitriolöl einen starken secundären Strom, wenn auch der primäre so schwach war, dass er kaum Iodkalium zersetzte. Der secundäre Strom dauert oft stundenlang, immer schwächer werdend; die Dräthe behalten ihre Polarisation länger, wenn sie getrennt bleiben, als wenn sie verbunden werden. Hat der secundäre Strom aufgehört, so tritt er wieder nach derselben Richtung ein, wenn man die Dräthe einige Zeit trennt, um so stärker, je länger die Trennung dauerte, doch immer nur schwach. Man erhält auch einen secundären Strom, wenn man den negativen Platindrath durch einen ungebrauchten ersetzt. Schönbein.

Bei Kupferelektroden zeigt sich die gröfste Polarisation, wenn sie auf Kochsalzlösung wirken; hierauf folgt Wasser, dann verdünnte Schwefelsäure, dann verdünnte Salpetersäure. Denn wenn man den Strom auf die Wasserzelle einwirken lässt, bis die Polarisation ihr Maximum erreicht hat, und sie dann aus dem Kreise nimmt, und mit der Kochsalzzelle und dem Galvanometer verbindet, so beträgt der Gegenstrom 14°; wurde dagegen die Kochsalzzelle dem Strom der Batterie ausgesetzt, so beträgt der Gegenstrom bei der Verbindung mit der Wasserzelle 17°; die polarisirte Wasserzelle giebt, mit der Schwefelsäurezelle verbunden, 11,2°; die polarisirte Schwefelsäurezelle dagegen mit der Wasserzelle nur 5°; und die polarisirte Salpetersäurezelle giebt bei der Verbindung mit der Wasserzelle blofs 0,5°. Buff.

Durch den primären Strom werden sowohl die Elektroden, als auch die Flüssigkeit polarisirt, bald erste mehr, bald letztere. Vertauscht man nach dem Einwirken des primären Stroms die 2 Platindräthe durch 2 ungebrauchte, die durchs Galv. verbunden sind, so zeigt sich ebenfalls secundärer Strom. Taucht man den Drath, welcher die + El. der verdünnten Salzsäure in der U-Röhre zuführte, in den negativen Schenkel und den andern in den positiven, so geht der Strom in der Richtung, welche zeigt, dass die Polarisirung der Salzsäure stärker ist, als die der Dräthe; bei concentrirter und verdünnter Schwefelsäure verhält es sich anfangs umgekehrt, die + El. geht vom Drath, der als Anode diente, durchs Galvanometer zum andern Drath; aber dieser Strom nimmt allmälig ab, und kehrt sich zuletzt um, ein Zeichen, dass die Polarisation der Schwefelsäure zwar schwächer, aber dauernder ist, als die der Dräthe. — Die Platindräthe, welche den primären Strom in die verdünnte Säure treten liefsen, in frische verdünnte Säure gebracht, geben

ebenfalls den secundären Strom. — Ein so schwacher Strom, dass er keine Gasentwickelung mehr bewirkt, polarisirt, selbst bei Ersetzung der Dräthe durch frische, noch die Salzsäure, die überhaupt stärker polarisirbar ist, nicht die Schwefelsäure, bei der sich wenigstens eine Spur Gas entwickeln muss. Bei stärkerm Strom behält die Schwefelsäure ihre Polarisation, wenn man sie auch in den beiden Schenkeln der U-Röhre bis zum Kochen erhitzt, sobald man die Mischung der Flüssigkeit in den beiden Schenkeln verhütet. SCHÖNBEIN.

Der Platindrath, welcher in Wasser oder verdünnter Schwefelsäure als Anode diente, verliert seine Polarisation in Wasserstoffgas, welches den Sauerstoff entzieht, der wahrscheinlich als Wasserstoffhyperoxyd [nach DELARIVE als Platinoxyd] das Platin umgiebt, und der Drath, welcher die — El. zuführte, verliert sie in Chlorgas, Bromdampf, und langsamer in Sauerstoffgas, welche den Wasserstoff entziehen [oder welche, nach DELARIVE's Ansicht, einen Ueberzug von Chlorplatin, Bromplatin oder Platinoxyd bilden]. Beide Dräthe verlieren ihre Polarisation durch Glühen, welches den Sauerstoff und Wasserstoff entfernt. SCHÖNBEIN.

Man kann auch durch rein chemische Mittel die Dräthe und die Flüssigkeit polarisiren: Reiner Platindrath wird in Wasserstoffgas in einigen Secunden positiv gegen andern, weil er sich mit Wasserstoff umgiebt [oder, nach DELARIVE's Ansicht, weil er durch den Wasserstoff von allem Oxyd befreit wird]; Gold und Silber werden in Wasserstoffgas nicht polarisirt. In Sauerstoffgas werden weder Platin, noch Gold und Silber polarisirt, aber in Chlorgas und Bromdampf werden alle drei Metalle negativ polarisirt. — Ebenso verhält sich mit Wasserstoffgas geschüttelte verdünnte Schwefelsäure positiv gegen andere (und ebenso mit Wasserstoffgas geschütteltes Wasser positiv gegen anderes) bei Anwendung von Platin-, nicht bei Anwendung von Gold- oder Silber-Elektroden. Verdünnte Schwefelsäure, mit Sauerstoffgas geschüttelt, erregt mit anderer keinen Strom, aber die mit etwas Brom oder Chlor versetzte verdünnte Schwefelsäure verhält sich negativ gegen andere bei Elektroden von Platin, Gold oder Silber. SCHÖNBEIN.

Die Platinplatte, welche in einer wässrigen Flüssigkeit als + Pol gedient hatte, in Wasserstoffgas gebracht, absorbirt dieses [welches sich nach DELARIVE mit dem Sauerstoff des Platinoxyds verbindet], und die — Platte absorbirt Sauerstoffgas [nach DELARIVE, weil sie sich wieder mit Oxyd überzieht]. Platin in Sauerstoffgas getaucht, verhält sich in einer wässrigen Flüssigkeit negativ gegen Platin in Wasserstoffgas getaucht. MATTEUCCI.

Holzkohle oder porose Kooke als — Pol in einer wässrigen Flüssigkeit, entwickeln anfangs kein Wasserstoffgas, sondern binden es, so dass sie, nachher in Kupferlösung gebracht, sich mit Kupfer überziehen; als + Pol binden sie lose Sauerstoff, und entwickeln dann mit Salzsäure Chlor. SMEE.

Zwei Platindräthe als Elektroden einer 3-paarigen Säule in Kochsalzlösung werden heterogener, als Zink und Kupfer. MARIANINI. — Sie werden polarisirt in Lösungen von schwefelsaurem Kali oder Kalk, Iodkalium (in diesem am stärksten), Salmiak, Chlorbaryum, salpetersaurem Kali, Baryt oder Kalk, weinsaurem Kali oder essigsaurem Kalk. Auch wenn man Lackmus- und Curcuma-Papier mit solchen Lösungen befeuchtet, und die Maschinen-El. durch zwei Platindräthe einwirken lässt, bis die Farbenveränderung die Zersetzung anzeigt, geben die Platindräthe, durch ein Galvanometer verbunden, einen secundären Strom; desgl. wenn man nach der Zersetzung die 2 Platindräthe durch 2 frische ersetzt. HENRICI.

Zwei Platindräthe, in Salmiaklösung dem primären Strom ausgesetzt, zeigen den secundären Strom auch in einer andern Flüssigkeit, auch

wenn man den Theil derselben abschneidet, der in die Lösung tauchte, doch dann schwächer, und zwar um so schwächer, je entfernter von der Lösung die Dräthe abgeschnitten wurden. Je länger der primäre Strom dauerte, desto stärker ist der secundäre. Hat der primäre 30 Minuten gedauert (längere Dauer hilft nichts), so behalten die Dräthe ihre Polarisation einige Tage; sie wird durch Abreiben der Dräthe geschwächt. Delarive.

Die in Salmiaklösung polarisirten Leiter erregen einen verschieden starken secundären Strom in folgender Ordnung, mit dem angefangen, der am stärksten wirkt: Braunstein, Graphit, Kohle, Platin, Gold, Silber, Kupfer, Messing, Eisen, Zinn, Blei, Zink. Pfaff (*Schw* 53, 395).

Lässt man 2 Silberdräthe 24 Stunden lang auf wässriges schwefelsaures Kali wirken, so hört beim Oeffnen der Kette der — Drath auf, Gas zu geben; aber der + Drath entwickelt fast noch mehr, als zuvor; bringt man ihn in den Schenkel der U-Röhre, welcher den — Drath enthielt, und diesen in den positiven, so dauert die Gasentwickelung am + Drath fort, doch schwächer, und in einer nicht elektrisirten Lösung von schwefelsaurem Kali giebt der Drath kein Gas.— Dient bei schwefelsaurem Kali Zink als + Pol und Eisen als — Pol, und wirkt die Säule ungefähr 24 Stunden ein, so giebt beim Oeffnen der Kette der Zinkdrath kein Gas mehr, aber der positive Eisendrath oft noch $1/2$ Stunde lang, um so mehr, je mehr er dem Zinkdrathe genähert wird, während eine metallische Verbindung beider Dräthe auf die Stärke der Gasentwickelung ohne Einfluss ist. Der Eisendrath, aus der Flüssigkeit genommen und wieder eingetaucht, fährt fort, Gas zu entwickeln, giebt aber keines in einer nicht elektrisirten Lösung von schwefelsaurem Kali, während frischer Eisendrath in der elektrisirten auch kein Gas giebt. Hisinger u. Berzelius (*Gilb.* 27, 287). — Dieselbe räthselhafte Erscheinung beobachtete Pfaff (*Schw.* 53, 77) mit Salmiaklösung.

Eisen-, Kupfer-, oder Zink-Dräthe in Kalilauge dem schwachen primären Strom ausgesetzt, geben nachher einen starken secundären. Schönbein.

Halten die Becher (*App.* 2) Weingeist, ist der Bleidrath o und der Kupferdrath p mit den Polen einer 20paarigen Säule einige Stunden verbunden, während die in a tauchende Silberplatte g und die in b tauchende Silberplatte i sich bei h berühren, und verbindet man dann beide Silberplatten mit dem Galvanometer, und taucht sie in Kochsalzlösung; so zeigt sich die in den positiven Becher getaucht gewesene Platte positiver als Zinn, und die des negativen Bechers fast so negativ wie Gold. Je öfter das Silber so behandelt wurde, desto schneller nimmt es diesen Zustand an; derselbe geht durch Abwischen und Trocknen gröfstentheils verloren. Gold und Platin verhalten sich dem Silber ähnlich; Blei, Zinn, Kupfer und Messing lassen sich auf diese Art positiver machen, als Zink, Eisen viel schwieriger. Wenn man aber das positiv gemachte Kupfer oder Messing abwischt, so ist jetzt negativer, als im natürlichen Zustande. Marianini.

Führt im Kreise der Volta'schen Säule ein Zinkstreif die + El. in ausgekochtes Wasser, während die Kathode aus Platin besteht, so wird das Paar bald indifferent, und wenn die Säule einige Minuten gewirkt hat, so zeigt sich ein secundärer Strom (bei dem also + El. vom Zink durchs Galvanometer zum Platin geht), aber bald kommt es auf 0 und bleibt so, so lange die Kette geschlossen ist. — Strömt dagegen die + El. durchs Platin ins luftfreie Wasser, so zeigt sich das Zink 10mal so positiv als im natürlichen Zustande, oder der secundäre Strom ist 10mal so stark als Zink mit Platin und Wasser im nicht zuvor elektrisirten Zustande ihn erregen würde. Buff.

Auch wenn mehrere Platten oder Dräthe desselben Metalls mit Schichten derselben Flüssigkeit abwechseln, und der Strom einer Batterie hindurch geleitet wird, und hierauf nach dem Oeffnen der Kette die 2 äufsersten Platten oder Dräthe mittelst eines Galvanometers verbunden werden, so geht durch dasselbe ein entgegengesetzter Strom. Hierauf gründet sich RITTER's Entdeckung seiner *Ladungssäule* oder *secundären Säule*, welche zu der Lehre von den secundären Strömen den Grund gelegt hat, und in welcher Platten desselben Metalls mit befeuchteten Pappscheiben geschichtet und dem Strom einer Volta'schen Säule unterworfen wurden. FARADAY erhielt eine solche Säule mit Platinplatten und Papier, welches mit gelber Schwefelkaliumlösung getränkt war. H. DAVY erbaute einen ähnlichen Apparat, 6 Metallbogen, deren Enden in 6 Gefäfse tauchten, die Salpeterlösung enthielten; bei Zink war der secundäre Strom stärker als bei Platin, und er war überhaupt um so stärker, je oxydirbarer das Metall, und je concentrirter die Lösung; bei Wasser statt Salpeterlösung war er sehr schwach. Bestehen die 6 Bogen in der Salpeterlösung halb aus Kupfer und halb aus Zink, und wirkt eine 50paarige Säule so ein, dass immer die + El. durch die Kupfer-Enden in die Flüssigkeit überströmt, so ist die secundäre Strömung 4mal stärker, als wenn die + El durch die Zink-Enden zuströmt, weil hierdurch die Säure um das Zink und das Kali um das Kupfer angesammelt wird (S. 344.) H. DAVY. Vgl. MARIANINI (*Ann. Chim. Phys.* 38, 5).

Leitet man durch 3 mit Wasser gefüllte Zersetzungszellen den el. Strom, bis die Polarisation ihr Maximum erreicht hat, und vereinigt man nach Entfernung der Batterie die beiden Elektroden mittelst eines Galvanometers, so beträgt die Ablenkung 15°, wenn Elektroden und Scheidewände aus Platin bestehen, 5°, wenn sie aus Kupfer, und 2,5°, wenn sie aus Zink bestehen. BUFF.

Auch in einer einfachen galvanischen Kette können Metalle polarisirt werden: Silber, mit Zink in verdünnter Salzsäure einige Zeit in Berührung zeigt sich jetzt positiv gegen anderes Silber; ebenso Gold; das in Salzsäure mit Zink in Berührung gewesene Gold ist sogar positiv gegen Blei, wird aber in 30 Secunden wieder negativ, und verliert auch für sich unter der Säure bald seine positive Natur. Taucht man das eine Ende einer Goldplatte in Berührung mit Zink in den einen Salzsäurebecher, das andere Ende in Berührung mit Graphit in einen zweiten, so zeigt sich jetzt das erstere Ende des Goldes viel stärker positiv gegen Platin, als anderes Gold, und das zweite Ende ist gegen Platin negativ; ebenso mit Silber. Die Polarisation des Goldes verschwindet an der Luft, aber selbst in Monaten nicht, wenn es in Papier gewickelt ist. Andere Metalle zeigen etwas Aehnliches, doch schwächer und undeutlicher. MARIANINI.

Platin, welches in Berührung mit Zink in Vitriolöl stand, bis das Minimum der Wirkung eingetreten ist, verhält sich jetzt gegen Kupfer positiv. BUFF.

Kupfer hält sich in Seewasser, wenn es mittelst eines Platindrathes mit Zink verbunden ist. Durchschneidet man nach 43 Tagen (einige Tage sind nicht hinreichend) den Platindrath, so bleibt (der Trennung vom Zink ungeachtet) das Kupfer längere Zeit, wenigstens 20 Tage blank, während es sich in frischem Seewasser oxydirt, und eine frische Kupferplatte in dem ursprünglichen Seewasser eben so wenig geschützt ist. VAN BEEK.

Holzkohle und porose Kooke entwickeln in Berührung mit amalgamirtem Zink in verdünnter Säure kein Wasserstoffgas, sondern nehmen es in sich auf, und erhalten dadurch die Eigenschaft, sich in Kupferlösung mit Kupfer zu überziehn. SMEE.

Scheidewände oder Zwischenplatten.

Geht der el. Strom, statt durch eine Flüssigkeitsschicht, durch mehrere, welche durch Metallplatten oder Metalldräthe, die *Scheidewande* oder *Zwischenplatten*, mit einander verbunden, oder, was dasselbe ist, mittelst der Scheidewände in mehrere *Zersetzungs-*, oder *Zwischen-* oder *Verzögerungs-Zellen* getrennt sind, so erfolgt, falls der Strom hinreichende Spannung besitzt, die Zersetzung in jeder Zelle. Jede Fläche der Scheidewände, welche der Anode oder dem + Pol zugekehrt ist, verhält sich als Kathode oder negativer Pol, und es scheiden sich an ihr die Kationen, wie Wasserstoff oder Metalle, aus; und jede der Kathode oder dem — Pol zugekehrte Fläche verhält sich als Anode oder + Pol, an welchem sich die Anionen, wie Sauerstoff, Chlor u. s. w., ansammeln. Bei hinreichender Spannung des Stroms erhält man in jeder der einzelnen Zersetzungszellen so viel Zersetzungsproducte, wie eine einzelne liefern würde, und die Gesammtmenge der Zersetzungsproducte steigt also im einfachen Verhältniss mit der Zahl der Zersetzungszellen. Aber bei geringerer Spannung des Stroms nimmt die Zersetzung in jeder Zelle um so bedeutender ab, je mehr die Zahl der Zellen beträgt, und hört bei einer zu grofsen Zahl derselben völlig auf, womit auch der el. Strom unterbrochen ist. Bestehen die Scheidewände aus Metallen, welche gröfsere Neigung haben, den Sauerstoff, das Chlor und andere Anionen der Flüssigkeit aufzunehmen, so begünstigt ihre Affinität die Zersetzung, so dass sie dann auch bei Strömen von geringerer Spannung möglich ist. Wie stark oder schwach aber auch die Zersetzung sein möge, so beträgt sie in der einen Zelle genau so viel, wie in jeder anderen.

[Nach (S. 382) durchdringen die Ell. die Flüssigkeit nicht, sondern vereinigen sich beim Eintritt in dieselbe mit deren Bestandtheilen. Sind die Becher a, b (*App.* 2) mit Wasser gefüllt, und durch den Platindrath g h i verbunden, taucht in a der mit dem + Pol der Säule verbundene Platindrath o, und in b der — Drath p, so verbindet sich die aus Drath o strömende + El. mit Sauerstoff und die aus Drath p strömende — El. mit Wasserstoff; im Drathe ghi zersetzt sich die ruhende El. oder Wärme in — El., welche sich bei g mit dem mittelst der Durcheinanderschiebung dort frei gewordenen Wasserstoff vereinigt, und in + El., welche bei i an den daselbst auftretenden Sauerstoff tritt. So entwickeln sich an o und i Sauerstoffgas und an g und p Wasserstoffgas, und zwar beträgt das Sauerstoffgas in a genau so viel wie das in b, weil + und — El. in gleichem Verhältnisse einwirken, also in a und b gleichviel Wasser zersetzt wird; ebenso sind die Wasserstoffgasmengen in beiden Zellen gleich. Wie bei 2 Zellen verhält es sich bei mehreren; immer zerlegt sich die ruhende El. der Scheidewände; so viel Atome Sauerstoff die vom Pole eintretende + El. in der ersten Zelle frei macht, so viel At. Wasserstoff treten an die erste Scheidewand, und binden hier die entsprechende Menge — El., so dass von der ersten Scheidewand eben so viel + El. an den Sauerstoff der zweiten Zelle übertritt, wie vom o Drath aus an den Sauerstoff in der ersten Zelle tritt, und eben so viel

Atome Sauerstoff frei macht u. s. w. Durch die Zerlegung der Wärme in den Scheidewänden sollten dieselben erkältet werden; aber diese Temperaturerniedrigung wird durch die Wärmeentwickelung, welche bei der Zersetzung des Wassers erfolgt (s. u.) mehr als aufgewogen].

Quantität der Zersetzungsproducte.

In der einen Zersetzungszelle beträgt die Menge des entwickelten Knallgases gerade so viel, wie in jeder andern. Lässt man den Strom erst durch ein Voltameter gehn, dann sich in 2 Theile spalten, von denen jeder ein Voltameter durchströmt, so geben die 2 letzteren zusammen so viel Gas, wie das erste. FARADAY.

Trennt man bei einer Säule von 100 Paaren an 3 bis 4 Puncten die Kupferplatte von der Zinkplatte, und schaltet daselbst Zersetzungszellen mit Wasser ein, so entwickelt sich in allen diesen Zellen gleich viel Knallgas. MARIANINI.

Sind 3 Zersetzungszellen mit verdünnter Schwefelsäure gefüllt; wird in alle 3 die — El. durch Platin übergeführt, dagegen die + El. in die erste durch Platin, in die zweite durch Kupfer und in die dritte durch Zink, so entwickelt sich am Platin in allen 3 Zellen gleich viel Wasserstoffgas; hierbei entwickelt sich auch am Zink [durch rein chemische Wirkung] viel Wasserstoffgas, was beim Schliefsen der Kette nicht abzunehmen scheint, und das Kupfer löst sich ohne Gasentwickelung. Auch erhält man in allen Zellen gleich viel Wasserstoffgas, wenn sie mit Salzsäure gefüllt sind, und die Kathoden aus Platin, die Anoden aus Platin, Silber und Zink bestehen, nur dass das sich bildende Chlorsilber den Strom immer mehr aufhält. FARADAY.

Spannung und Quantität des elektrischen Stroms.

Aus je weniger Plattenpaaren eine Säule besteht, auch wenn die Platten sehr grofs sind, um so mehr wird die Quantität des Stroms durch Anbringung einer Scheidewand in der Zersetzungszelle vermindert. Schwächt man den Strom einer stärkeren Säule durch Anbringung von mehreren Zersetzungszellen so weit, dass er nicht stärker auf die Magnetnadel wirkt, als der Strom einer aus wenigen Paaren bestehenden Säule, so wird der Strom der letzteren bei Weitem mehr geschwächt durch Anbringung einer Scheidewand in der Flüssigkeit, die er durchläuft, als wenn man bei der ersten durch Scheidewände geschwächten Säule eine Scheidewand weiter hinzufügt. DELARIVE. [Die Quantität beider Ströme ist gleich, aber ihre Spannung ist verschieden].

Eine Säule von 40 Paar, welche mit 1 Voltameter 22,8 CZ. Knallgas liefert, giebt in derselben Zeit bei Anwendung von 2 Voltametern in jedem 21, also zusammen 42 CZ. Gas; im ersteren Fall sind auf 1 At. zersetztes Wasser 88,4 At. Zink im Ganzen verbraucht, im letzteren nur 48,3. Aber bei einer Säule von nur 20 Paaren liefert 1 Voltameter 52 CZ. Knallgas mit einem Zinkverbrauch von 34 At.; und bei 2 Voltametern entwickeln sich in jedem blofs 14,6 also zusammen 29,2 CZ., mit einem Verbrauch von 97 At. Zink auf 1 At. zersetztes Wasser. FARADAY. — Bei 10 Paaren und 3 bis 4 Zersetzungszellen mit Wasser und Platin ist der Strom so geschwächt, dass keine sichtbare Wasserzersetzung mehr statt findet. FARADAY.

Zeigt ein Becherapparat von 8 Kupfer-Zink-Paaren mit Kochsalzlösung am Elektrometer mittelst des Condensators 12°, und stellt man zwischen jedes Paar 6 Becher mit Wasser, durch Kupferbogen vereinigt, so dass 48 unthätige Becher auf 8 thätige kommen, so zeigt die Batterie wieder 12°; dennoch ist der Strom beim Schliefsen der Kette so schwach, dass er in Fröschen kein Zucken erregt und kaum noch Wasser zersetzt, und bei 60 unthätigen Bechern gar nicht mehr. MARIANINI. [Die Quantität ist bedeutend vermindert, die Spannung, welche sich bei geöffneter Kette ohne Zweifel erst nach längerer Zeit völlig einstellt, bleibt dieselbe].

Zahl der Zersetzungszellen.

Die Quantität des Stroms nimmt mit der Zahl der Zersetzungszellen ab, aber die erste Zelle schwächt den Strom mehr als die zweite, diese mehr als die dritte u. s. f. MATTEUCCI, DELARIVE, FARADAY, BUFF.

Halten die Erregungszellen Zink und Platin nebst verdünnter Schwefelsäure, und die Zersetzungszellen Platinplatten mit verdünnter Schwefelsäure, so zeigt sich je nach der Zahl der Erregungszellen = E und der Zersetzungzellen = Z folgendes: 1 E und 4 Z: Strom sehr schwach; — 1 E und 1 Z: noch keine sichtbare Wasserzersetzung; — 3 E und 2 Z, oder 6 E und 4 Z: sehr schwacher Strom, keine sichtbare Zersetzung; — 2 E und 1 Z: bald aufhörende schwache Zersetzung; — 4 E und 2 Z oder 6 E und 3 Z: keine sichtbare Zersetzung; — 5 E und 2 Z: schwache Zersetzung; — 3 E und 1 Z: Zersetzung; — 6 E und 2 Z: keine sichtbare Zersetzung. Hält die verdünnte Schwefelsäure der Zersetzungszellen etwas Salpetersäure beigemischt, so ist der Strom stärker, weil sich der Wasserstoff des Wassers mit dem Sauerstoff der Salpetersäure vereinigen kann. Auch wird der Strom vermehrt, wenn der Flüssigkeit der Erregungszellen etwas Salpetersäure zugefügt ist, wegen vergröfserter Spannung, und am stärksten, wenn die verdünnte Schwefelsäure sowohl der Erregungs- als auch der Zersetzungs-Zellen etwas Salpetersäure hält. Verstärkung der Schwefelsäure in beiden Arten von Zellen vermehrt nicht den Strom; Salzsäure in beiden giebt stärkern Strom als Schwefelsäure, schwächern als Salpeter-Schwefelsäure. FARADAY.

Ersetzt man in einer Batterie von 10 Paaren von Platin und amalgamirtem Zink in verdünnter Schwefelsäure 1 Zinkplatte durch 1 Platinplatte, und verwandelt hierdurch 1 Erregungs- in 1 Zersetzungszelle, so beträgt die Wasserstoffgasentwickelung und also auch der Strom nur noch $\frac{1}{3}$ von der frühern, und nur $\frac{1}{13}$, wenn 2 Zinkplatten durch 2 Platinplatten ersetzt werden, und also 8 Erregunszellen auf 2 Zersetzungszellen kommen. In allen drei Fällen jedoch beträgt das Wasserstoffgas in der einen Zelle so viel, wie in jeder anderen. DANIELL.

Schichtet man übereinander: Zinkplatte, Tuchscheibe mit Wasser, Kupfer 1, Tuchscheibe mit Wasser, Kupfer 2, Tuchscheibe mit Wasser und Kupfer 3, und setzt den Strom = 1, wenn das Zink mit Kupfer 1 durchs Galv. verbunden ist, so beträgt er $\frac{1}{2}$ oder $\frac{1}{3}$, wenn das Zink mit Kupfer 2 oder 3 durchs Galv. verbunden wird. — Taucht in einen mit verdünnter Schwefelsäure gefüllten Trog eine Kupfer- und eine Zink-Platte, immer in 5 Zoll Entfernung, durchs Galv. vereinigt, und beträgt die Ablenkung 3°, wenn keine Scheidewand angebracht wird, so beträgt sie 1°, wenn zwischen Kupfer und Zink 1 Bleiplatte eingeschaltet wird, und 35′ bei 2,— 20′ bei 3,— 15′ bei 4 und fast 0 bei 5 Scheidewänden von Blei. MARIANINI.

Die geringe Menge El., welche ein Plattenpaar in Wasser erregt, geht durch 4 Zersetzungszellen, wenn sie verdünnte Salpeter-Schwefelsäure mit Kupferscheidewänden halten, ohne bedeutende Schwächung; aber die gröfsere El. Menge von 1 Plattenpaar in verdünnter Schwefelsäure wird verhältnissmäfsig viel mehr geschwächt, so dass bei 4 Zersetzungszellen der Strom so wenig beträgt, wie bei Erregung durch Wasser. BUFF.

Soll die Quantität des el. Stroms bei 2 Zersetzungszellen so grofs bleiben, wie sie bei einer war, so muss die Zahl der Plattenpaare verdoppelt werden. Denn nach OHM's Formel (S. 367) ist $Q = \frac{n\,A}{n\,R + r}$, wobei r den Widerstand von 1 Zersetzungszelle bedeutet; und bei doppelter Zahl der Paare und 2 Zersetzungszellen hat man $Q = \frac{2\,n\,A}{2\,n\,R + r + r}$, welches obiger Formel = ist. Also bedarf jede Zersetzungszelle eines gleichen Antheiles Triebkraft. BUFF (*Pogg.* 54, 408).

Die Quantität des Stroms bei einer bestimmten Zahl von Paaren und von Zersetzungszellen lässt sich folgendermafsen berechnen: $\frac{A}{L}$ sei die bei metallischer Verbindung ohne Zersetzungszelle gefundene Stromstärke von 1 Paar; n die Zahl der Plattenpaare, m die der Zersetzungszellen; α das Verhältniss des Widerstandes einer Zersetzungzelle zu dem einer Erregungszelle, welches Verhaltniss je nach der Natur der in den Erregungs- und in den Zersetzungs-Zellen angewandten Flüssigkeiten und der Metalle sehr variirt. Die Quantität des Stroms ist $= \frac{A}{L} \cdot \frac{n}{n + m\alpha}$. Buff.

Bei folgenden Versuchen wurden Zink-Kupfer-Paare und Elektroden und Scheidewände von Kupfer angewandt. In der Versuchsreihe A ist die Flüssigkeit der Erregungszellen und die der zersetzungszellen Wasser (hier ist $\alpha = 1{,}35$ und bei möglichst reinem Wasser würde α bei Scheidewänden von Kupfer 1,4, von Zink 0,7 und von Platin 2,0 sein). — In der Reihe B ist die Flüssigkeit der Erregungszellen verdünnte Schwefelsäure, die der Zersetzungszellen Wasser (hier ist $\alpha = 91$). — In der Reihe C ist die Flüssigkeit der Erregungszellen Wasser und die der Zersetzungszellen verdünnte Salpetersäure (hier ist $\alpha = 0{,}09$). — e giebt die Zahl der Erregungszellen an, — z die der Zersetzungszellen, — g die Ablenkung am Gourjon'schen Galvanometer, welches die Quantität des Stroms direct angibt, — b die nach obiger Formel berechnete Ablenkung. Buff (*Pogg.* 54, 503).

A				B				C			
e	z	g	b	e	z	g	b	e	z	g	b
1	1	5,1°	5,2°	1	1	12,5°	12°	1	1	18,2°	18,3°
1	2	3,2	3,3	1	2	6,0	6	1	2	18	17
1	3	2,3	2,4	1	3	4,0	4	1	3	16	15,8
2	1	7,5	7,3	2	1	23,8	23,7	2	1	19	19,1
2	2	5,1	5,2	2	2	11,5	12	2	2	18,5	18,3
2	3	3,5	4,0	3	1	34,2	35,2	2	0	20	20
3	1	8,5	8,4	3	3	11,4	12				
3	2	6,5	6,4	4	1	45,8	46,4				
3	3	5,0	5,2	4	2	22,6	23,7				
4	3	6,3	6,1	4	3	15	15,9				
5	3	7,0	6,7	5	1	58	57,5				
5	0	12,2	12,2	5	2	28,4	29,5				
				5	3	19,0	19,8				
				9	3	35,2	35,2				
				10	1	121,0	109				
				10	2	57,0	57,5				
				10	3	39,6	39				
				10	0	. .	1104				

Chemische Natur der Flüssigkeit und der Scheidewände.

Die Hauptursache des Widerstandes, den die Zersetzungszellen erregen, liegt darin, dass die Flüssigkeit zersetzt werden muss; hierzu tritt als minder bedeutend die mit der längeren Wirkung des Stroms eintretende Polarisation der Scheidewände. Buff.

Je leichter eine Flüssigkeit an und für sich zersetzbar ist, und je mehr die Affinität der Scheidewände gegen die Bestandtheile der Flüssigkeit die Zersetzung begünstigt, desto geringer ist der Widerstand.

Bei 100 Plattenpaaren, 4 Zersetzungszellen und Scheidewänden von Platin ist der Widerstand der Zersetzungszellen am Geringsten, wenn sie concentrirte Salpetersäure enthalten; hierauf folgt Salzsäure, dann verdünnte Schwefelsäure, dann Vitriolöl, dann Salzlösungen, dann wässriges Kali und Ammoniak, welche nicht viel mehr aufhalten, als Salzlösungen. Delarive.

Halten 2 Zersetzungszellen mit Scheidewänden von Platin 2 Flüssigkeiten von ungleicher Zersetzbarkeit, z. B. Wasser und verdünnte Schwefelsäure, so geht der Strom besser hindurch, wenn die + El. der Säule in die minder leitende Flüssigkeit, das Wasser, geleitet wird, und die — El. in die verdünnte Säure, als umgekehrt. MATTEUCCI.

Der Strom von einem Zink-Kupfer-Paar, in Wasser oder verdünnter Schwefelsäure, wird durch 3 bis 4 Zersetzungszellen mit Scheidewänden von Kupfer völlig aufgehoben, wenn die Zersetzungszellen mit Wasser oder verdünnter Schwefelsäure gefüllt sind; fügt man aber zu letzterer so viel Salpetersäure, dass das Kupfer etwas angegriffen wird, so wird der Strom auch durch viele Zersetzungszellen nicht bedeutend geschwächt, und das Kupfer wird vorzüglich da angegriffen, wo die + El. aus ihm in die Flüssigkeit übergeht. BUFF.

Der Strom von 1 Zink-Platin-Paar mit verdünnter Schwefelsäure wird nicht merklich geschwächt durch 3 Zersetzungszellen mit verdünnter Schwefelsäure, wenn die Scheidewände aus Zinkplatten bestehen; aber bedeutend, wenn diese amalgamirt sind. Scheidewände von Kupfer lassen anfangs den Strom ungehindert hindurch, heben ihn aber in wenigen Minuten, wohl wegen Polarisation, völlig auf; beim Umkehren einer dieser Kupferplatten stellt er sich wieder für kurze Zeit ein. FARADAY.

Halten die Zersetzungszellen verdünnte Schwefelsäure, so wird der Strom am meisten aufgehalten, wenn Elektroden und Scheidewände aus Platin bestehen, dann folgt Blei, dann Kupfer, dann Zinn, dann Kadmium. — Befindet sich zwischen irgend einem Paare einer Voltaschen Säule eine Zinkplatte zwischen zwei feuchten Leitern, so wird dadurch der Strom weit weniger geschwächt, als wenn eine Kupferplatte eingeschoben ist. DELARIVE. — Zersetzungszellen, welche verdünnte Schwefelsäure halten, hemmen den Strom am meisten, wenn die Scheidewände aus Platin bestehn; hierauf folgt Kupfer, dann Zink. Halten dagegen die Zersetzungszellen Ammoniak, so sind sich Kupfer und Zink ziemlich gleich. BUFF.

Räumliche Verhältnisse der Flüssigkeit.

Geht der Strom einer 100paarigen Säule durch Zersetzungszellen mittelst Platinplatten, von welchen jede der Flüssigkeit 1 Quadratzoll Oberfläche auf jeder Seite darbietet, so ist der Strom gleich stark, die Scheidewände seien nur 4 Linien, oder 1 Fufs von einander entfernt; aber bei mehr als 1 Fufs Flüssigkeitsschicht nimmt, falls diese im Durchschnitt auch nur 1 QZ. hat, der Strom ab. Also ist der Verlust des el. Stroms beim Durchgang durch die Flüssigkeit fast 0 [oder die verschiedene Länge der Flüssigkeit, in welcher die Durcheinanderschiebung der Atome bewirkt werden muss, ist fast ohne Einfluss], und der Hauptverlust findet beim Uebergang der Ell. zwischen den Platten und der Flüssigkeit statt [oder dadurch dass die Flüssigkeit zersetzt werden muss]. DELARIVE. — Auch FARADAY fand keinen Unterschied.

Der Strom geht besser hindurch, wenn sich die Scheidewand näher an der Anode, als wenn sie sich näher an der Kathode befindet. MATTEUCCI.

Auch wenn die Scheidewand von Platin beinah 1 Fufs lang ist, und die Polardräthe nur 3 Zoll von ihr abstehen, entwickelt sich auf der ganzen Oberfläche der Platinplatte Gas. Sind die Zersetzungszellen durch Metalldräthe, statt durch Platten verbunden, so ist wegen der geringeren Oberfläche die Gasentwicklung schwächer. DELARIVE.

Besondere Fälle.

Lässt man aus DANIELL's constanter Batterie mittelst des Commutators schnell abwechselnde entgegengesetzte Ströme durch 2 mit ver-

dünnter Schwefelsäure gefüllte Zellen gehn, so zeigt sich, jenachdem die Elektroden und die Scheidewand aus diesem oder jenem Metall bestehn, Folgendes:

Bei Platin wird der abwechselnd entgegengesetzte Strom viel weniger geschwächt, als der immer nach einer Richtung gehende (und bei Anwendung des Clarke'schen magnetoelektrischen Apparats, wenn sich in einer Secunde 40 entgegengesetzte Ströme rasch folgen, und die Platinplatten eine grofse Oberfläche darbieten, blofs anfangs ein wenig, dann aber, wenn die Oberflächen durch Bildung von pulvrigem Platin gröfsere Leichtigkeit zur Oxydation und Reduction erlangt haben, gar nicht mehr). — Bei Kupfer behält der abwechselnde Strom beinah, und bei Zinn und Kadmium völlig dieselbe Quantität, wie bei metallischer Verbindung ohne Zersetzungzellen, während der continuirliche Strom mehr oder weniger geschwächt wird. — Blei, welches bei continuirlichem Strom fast so stark aufhält wie Platin, und sich dabei auf der Seite, von welcher die + El. in die Flüssigkeit übergeht, mit einer weifsen Schicht [schwefelsaurem Bleioxyd?] bedeckt, die den Durchgang erschwert, und durch das Wasserstoffgas nicht reducirt zu werden scheint, hält den abwechselnden Strom fast doppelt so stark auf, weil es sich jetzt auf beiden Flächen mit dieser Schicht überzieht. In Salpetersäure, mit gleich viel Wasser verdünnt, entsteht eine ähnliche weifse Schicht [salpetersaures Bleioxyd?]. — In Salmiaklösung schwächt Platin den abwechselnden Strom noch weniger, als in verdünnter Schwefelsäure; es wird abwechselnd Chlorplatin gebildet und durch den Wasserstoff wieder zersetzt. Delarive.

Taucht man eine mit wässrigem salpetersauren Silberoxyd gefüllte unten zugeschmolzene Glasröhre in einen mit Wasser gefüllten Becher, und leitet in jedes Gefäfs den Polardrath, so pflanzt sich die El. durch den Sprung fort, und es erfolgt Zersetzung, wiewohl langsam, und zwar so, dass sich am positiven Drath und an der dem negativen Drathe zugekehrten Seite des Sprunges Sauerstoffgas entwickelt (wobei sich am positiven Drath auch Silberhyperoxyd absetzt), während am negativen Drath und an der dem positiven Drathe zugekehrten Seite des Risses (ohne Wasserstoffgasentwickelung) Silber reducirt wird. Der Sprung verhält sich gleichsam als fester Leiter, durch welchen hindurch die Zersetzung der Flüssigkeit, oder die Fortführung der abgeschiedenen Bestandtheile wegen zu grofser Enge nicht statt haben kann. Grotthuss (*Schw.* 28, 315).

Entgegengesetzt verbundene Batterien.

[Zu der Lehre von den Scheidewänden gehören auch die Fälle, in welchen 2 galvanische Batterien mit einander entgegengesetzt verbunden sind, so dass sich ihre beiden Ströme entgegenwirken. Die Erregungszellen der einen Batterie sind hier für die andere Zersetzungszellen und umgekehrt. Der Strom der einen Batterie hat nicht blofs den Widerstand zu überwinden, welchen die Flüssigkeit in den Zellen der anderen Batterie ihrer Zersetzung entgegensetzt, sondern zugleich den Widerstand, der durch die Affinität des elektropositiven Metalls der zweiten Batterie zu den Anionen der Flüssigkeit hervorgebracht wird. Wenn daher nicht die Spannung des einen Stroms sehr überwiegend ist, zeigt sich bei solchen Verbindungen kein oder ein sehr geringer Strom. Jedenfalls kommt es nicht auf die Quantität, sondern blofs auf die Spannung des Stroms der einzelnen Batterien an].

Eine Säule von 4 Zink-Kupfer-Paaren mit Salzwasser, welche für sich 30° Ablenkung giebt, mit einer Säule von 4 Zink-Kupfer-Paaren mit Wasser, welche für sich nur 6° Ablenkung giebt, verbunden, giebt 0 Ablenkung. Marianini. [Das Salzwasser vermehrt zwar die Quantität, aber nicht die Spannung des Stroms, und auf diese kommt es an].

Verbindet man 5 Kupfer-Zink-Paare A in Zellen mit 5 anderen B entgegengesetzt, so zeigt sich kein Strom, wenn auch die Platten in A 6mal so hoch mit Brunnenwasser umgeben sind, als die in B; fügt man dann zum Wasser bei A noch Salzsäure, so zeigt sich anfangs kein Strom, dann aber ein allmälig zunehmender, auf 0,45° Ablenkung steigender Strom in der Richtung, welche zeigt, dass die Paare in B, die nur in wenig reinem Wasser stehn, das Uebergewicht haben über die Paare in A, während doch die 5 Paare A mit Salzsäure-Wasser für sich eine Ablenkung von 44,7, und die 5 Paare B in Brunnenwasser für sich nur eine Ablenkung von 1,4° hervorbringen. FECHNER.

Verbindet man entgegensetzt 2 Batterien, aus einer gleichen Anzahl Paare bestehend, A Zink-Kupfer, B Zink-Zinn, und wendet bei beiden Brunnenwasser an, so hat A das Uebergewicht, und der Strom nimmt sogar zu, je höher die Zellen in B mit Wasser gefüllt werden, und sogar noch mehr, wenn man dem Wasser in den Zellen B Salzsäure zufügt. FECHNER. [Die Spannung von Zink-Kupfer übertrifft die von Zink-Zinn: die Zellen B sind daher Zersetzungszellen].

2 Becherapparate A und B, jeder aus 5 gleichen Zink-Kupfer-Paaren bestehend, sind entgegengesetzt verbunden. Füllt man bei A und B die Becher mit Brunnenwasser, so zeigt sich anfangs schwache Ablenkung, nach einigen Minuten 0. Entzieht man dem einen Apparat 1 Paar, so weicht die Nadel um 20° ab, geht aber, wenn die Kette geschlossen bleibt [wegen Polarisation?], schnell auf 0 zurück. — Bleibt die Zahl der Paare bei A und B 5, ist aber das Wasser in A mit $^1/_{200}$ Vitriolöl versetzt, so zeigt A ein Uebergewicht von 180°, was aber beim Geschlossenbleiben der Kette bald auf 0 zurückgeht. Zieht man dann ein Paar aus dem Apparat B, und taucht es wieder ein, so zeigt sich [wegen Aufhebung der Polarisation?] eine Ablenkung von 50°, zu Gunsten des Apparats A (bisweilen tritt keine Ablenkung ein); auch bloſses Heben und Senken eines Paares von B bewirkt dieses, nur schwächer; immer aber hört der Strom wieder auf, wenn die Kette geschlossen bleibt. Halten die Zellen von B Brunnenwasser, die von A Wasser mit $^1/_{100}$ Vitriolöl, so zeigt sich im Moment des Schlieſsens 90° Ablenkung, die bald auf 0 sinkt. — Bei $1^1/_2$ oder 2 Vitriolöl auf 100 Wasser in A zeigt sich keine Ablenkung. Bei $2^1/_2$ Vitriolöl zeigt sich eine schwache und zwar zu Gunsten von B; wird jedoch bei diesem Versuche das Wasser der Zellen B erneuert, so geht beim Schlieſsen der Strom mit 90° zu Gunsten des Apparats A, aber schon nach 1 Minute tritt 0 ein. — Auch bei 3 bis 20 Th. Vitriolöl auf 100 Wasser in A zeigt sich bald keine, bald geringe, schnell aufhörende Strömung, bald zu Gunsten der Säurezellen, bald der Wasserzellen.— Halten die 5 Zellen von B Brunnenwasser, die 5 von A 100 Th. Wasser auf 5 bis 10 Salzsäure, so zeigt sich kein Strom; bei 15 Th. Salzsäure erst 0, dann 40° Abweichung zu Gunsten von B, dann 0, dann wieder Abweichung zu Gunsten der Wasserzellen, was sich öfters wiederholt. Bei 20 bis 25 Th. Salzsäure ziemlich lange dauernde Ablenkung zu Gunsten von B; bei 30 Th. Salzsäure noch viel stärkere nach derselben Richtung; aber bei einem zweiten Versuche zeigte sich gar kein Strom, — Halten die Zellen von B Brunnenwasser, die von A 5 bis 20 Th. Salpetersäure auf 100 Wasser, so zeigt sich kein Strom; bei 25 Th. Salpetersäure lange dauernder Strom von 50° zu Gunsten der Wasserzellen; bei 30 Th. Säure derselbe Strom, doch schwächer. — In den meisten dieser Versuche können, wenn Stromgleichheit eingetreten ist, die Platten von B durch Platindräthe ersetzt werden; der etwa anfänglich eintretende Strom hört bald auf. — Also ist die Ablenkung bald zu Gunsten der Säure-, bald zu Gunsten der Wasser-Zellen, was wohl bloſs von kleinen Aenderungen der Oberfläche der Platten abzuleiten ist, da die Spannung des Stroms bei Säure und Wasser bei derselben Zahl von Paaren dieselbe ist. SCHÖNBEIN.

Wenn die Flüssigkeit verdünnte Schwefelsäure ist, so halten 6 Zink-Kupfer-Paare 9 bis 10 Zink-Eisen-Paaren ungefähr das Gleichgewicht. POGGENDORFF.

Unvollständige Scheidewände.

Trennt eine Scheidewand eine wässrige Flüssigkeit nicht vollständig, so entwickelt sich an ihren beiden Flächen weniger Gas, als an den 2 Elektroden, weil ein Theil des el. Stroms, statt erst in die Scheidewand überzugehn, sich um dieselbe herum durch die Flüssigkeit hindurch von der einen Elektrode zur andern begiebt. — Taucht man in die Flüssigkeit, auf welche der el. Strom einwirkt, die beiden Enden des Galvanometers, so zeigt sich in diesem eine Strömung, welche am stärksten ist, wenn sich die Enden in der geraden Linie zwischen den 2 Elektroden befinden, und stärker, wenn sie sich der einen oder andern Elektrode nähern, als wenn sie mehr in die Mitte der Flüssigkeit eingetaucht sind. Aber die Strömung im Galvanometer zeigt sich auch, wenn sich seine Enden weit aufserhalb der geraden Linie zwischen den 2 Elektroden befinden, fast in der ganzen Flüssigkeit, wenn diese auch 2 Fufs im Durchmesser hat, und zwar noch um so entfernter von der geraden Linie, je schlechter die Flüssigkeit leitet. Delarive.

[Die Durcheinanderschiebung in der Flüssigkeit geht theils von der einen Elektrode zur andern, um die unvollständige Scheidewand, sie sei eine Platte oder ein Drath, herum; theils geht sie von den beiden Elektroden aus an die Scheidewand, deren ruhende El. sich zerlegt, und Zersetzungsproducte an der Scheidewand auftreten lässt. Tauchen die Enden des Galvanometers ein, so zerlegt sich in dessen Drath die ruhende El. und erzeugt einen Strom. Je schwieriger die Flüssigkeit zersetzbar ist, in desto gröfserer Entfernung scheinen die Linien von einander zu liegen, nach welchen die Durcheinanderschiebung noch statt findet].

Bewegungen des Quecksilbers im Kreise der Volta'schen Säule.

Uebergiefst man Quecksilber, welches eine ½ Zoll weite U-Röhre gröfstentheils füllt, in beiden Schenkeln mit Wasser, und taucht in dieses die goldenen Polardräthe einer Volta'schen Säule, so bedeckt sich die dem — Pol zugekehrte Quecksilberfläche mit Oxyd und bleibt ruhig; die dem + Pol zugekehrte entwickelt etwas Wasserstoffgas und bewirkt eine Bewegung des Wassers, so dass Pulver, wie Sägespäne oder Glimmerblättchen darin anfangs 1 Zoll, später nur 1 Linie hoch, auf und niedersteigen, und, wenn der + Schenkel senkrecht steht, eine kreisförmige Zone bilden, wenn er schief steht, sich an der entgegengesetzten Seite ansammeln, und sich mitten im Wasser um ihre Axe drehen. — Kommt der + Drath mit dem Quecksilber in Berührung, so bewegt sich das Pulver sogleich nach dem Berührungpunct hin, und hängt sich an den Drath; wird dieser vom Quecksilber getrennt, so fliegt das Pulver nach den Wänden zu, und nimmt wieder die vorige Bewegung an. — Bringt man, während die 2 Polardräthe ins Wasser tauchen, einen dritten, nicht mit der Säule verbundenen Drath in das Wasser des + Schenkels, so stöfst er die Pulvertheilchen ab, und modificirt ihre Bewegung; diese hört völlig auf, sobald der dritte Drath mit dem Quecksilber in Berührung gebracht wird. Gerboin (*Ann. Chim.* 41, 196, auch *Gilb.* 11, 340).

Derselbe Versuch mit einer U-Röhre, von ¼ Zoll Durchmesser, die Quecksilbersäulen und die Wassersäulen 2 Zoll hoch: Das Quecksilber im —Schenkel bedeckt sich mit Oxyd und bewegt sich nicht; das im +Schenkel steigt in die Höhe, während sich Wasser zwischen Quecksilber und Wandungen stofsweise immer tiefer hinunter drückt und wieder herauf begiebt. Pulver, in das Wasser des + Schenkels gebracht, bewegt sich in Wirbeln, welche in dem Verhältniss zunehmen, als das Wasser tiefer zwischen Quecksilber und Röhre hinabdringt. Beim Oeffnen der Kette fällt das Quecksilber in das vorige Niveau zurück und legt sich wieder an die Wandungen an. Ist die Röhre inwendig mit Fett und Hexenmehl überzogen, so dringt das Wasser nicht hinab, und es zeigt sich keine

Bewegung. — Steht der + Drath am Rande der Röhre blofs $\frac{1}{4}$ Linie vom Quecksilber entfernt, so steigt das Quecksilber abwechselnd am Drath und verlässt ihn wieder, und veranlasst dadurch anhaltende Oscillation in beiden Schenkeln. Erman.

Bedeckt man einen Quecksilbertropfen von 2 bis 3 Linien Durchmesser mit wenig Wasser, und taucht in dieses die 2 Polardräthe, so dass der + Drath dem Quecksilber nahe steht, so zieht sich das Quecksilber langsam in die Länge, bis es den + Drath berührt, springt dann schnell zurück und rundet sich ab, dehnt sich dann in der Richtung aus, welche mit der vorigen Ausdehnung einen rechten Winkel macht, wird dann wieder rund, dann wieder länglich, bis es den + Drath berührt u. s. f. Diese Bewegungen erfolgen so schnell, dass man blofs einen glänzenden Stern sieht, und halten an, so lange der Strom dauert. Bringt man, statt des + Drathes, den — Drath dem Quecksilber näher, so erhält man keine Bewegung, weil sich das Quecksilber mit Oxyd bedeckt. Hellwig u. Erman (*Pogg.* 32, 289).

Uebergiefst man Quecksilber mit einer dünnen Schicht Wasser, und lässt an dieses die untere Fläche einer runden Eisenplatte adhäriren, welche sich an dem einen Ende eines Wagbalkens befindet, während das andere mit so viel Gegengewicht versehen wird, dass das Wasser unter der Scheibe sich zu einem Cylinder erhebt, und verbindet das Quecksilber mit dem — Pol einer 100paarigen Säule, und die Eisenplatte mit dem + Pol, so verbreitet sich das zu einem Cylinder erhoben gewesene Wasser mit einem Stofs über die ganze Quecksilberfläche und zieht damit die Eisenplatte herunter, welche aber gleich darauf beinah eben so viel wieder in die Höhe geht. Hierbei strömt das Wasser beständig in der Richtung der Radien der Eisenplatte hin und her, und das Quecksilber ist in leiser Bewegung, die sich auch dem Wagbalken ein wenig mittheilt. Beim Oeffnen der Kette schnellt das Wasser so heftig unter die Eisenplatte zurück, dass diese losreifst. — Wird umgekehrt das Quecksilber mit dem + Pol verbunden, so ist der Stofs und die Ausbreitung des Wassers auf dem Quecksilber geringer, das Wasser bewegt sich nicht, das Quecksilber bedeckt sich mit einem Hauch von Oxyd, und beim Oeffnen der Kette zeigt sich keine Trennungszuckung. Erman.

Leitet man in Quecksilber, welches mit wenig Wasser bedeckt ist, den — Drath, und in das Wasser darüber, nahe an der Wandung der Schale, den + Drath, so steigt im Moment des Schliefsens das Quecksilber unter dem + Drath $\frac{3}{4}$ Linien hoch, während das Wasser um ebenso viel sinkt; dieser Stand vermindert sich ein wenig während des Geschlossenseins der Kette, und geht beim Oeffnen plötzlich in den alten zurück. Erman.

Ein Tropfen Wasser, in welchen der + Drath taucht, über Quecksilber, in welches der — Drath taucht, plattet sich bei jedesmaligem Schliefsen der Kette stark ab und verbreitet sich über dem Quecksilber. Beim Einstreuen von Pulver ins Wasser bemerkt man oscillirende Ströme in demselben vom + Drathe zur Peripherie und von dieser zum + Drath. Berührt der + Drath blofs die oberste Spitze des Wassertropfens, so wird unter anhaltender Oscillation des Quecksilbers das Wasser mit grofser Heftigkeit senkrecht auf- und niedergeschleudert, und es spritzt $\frac{1}{2}$ Zoll hoch am + Drath hinauf; zugleich expandirt und contrahirt es sich eben so heftig in horizontaler Richtung. — Taucht der — Drath ins Wasser, und der + Drath ins Quecksilber, so bedeckt sich dieses mit Oxydhaut, welche die Bewegungen stört; doch plattet sich der Wassertropfen ebenfalls ab, zieht sich aber beim Oeffnen des Kreises nicht mehr zusammen. Vitriolöl, welches sich vermöge stärkerer Adhäsion über die ganze Quecksilberfläche ausbreitet, sammelt sich beim Schliefsen der Kette rasch um den + Drath, welcher das Quecksilber

nicht berühren darf, und verbreitet sich beim Oeffnen der Kette wieder über das Quecksilber. ERMAN.

Zieht man in die Mitte einer Glasröhre von ½ Linie Durchmesser eine Quecksilbersäule von 3 bis 4 Linien Länge, füllt die Röhre rechts und links vom Quecksilber mit Wasser, und leitet in dieses die Polardräthe, so verlängert sich die Quecksilbersäule, indem Wasser zwischen diese und die Wandungen der Röhre tritt; dieses wird beim Oeffnen der Kette unter Zusammenziehung des Quecksilbers wieder rasch herausgeschnellt. Bei längerer Schliefsung bedeckt sich das dem — Pol gegenüberliegende Quecksilber-Ende mit einer Oxydhaut, welche nach einigen Minuten in der Mitte platzt und sich zurückzieht, während sich das Quecksilber um ½ Linie dem — Pol nähert; hierauf neue Oxydhülle, Durchbrechung derselben, und Fortschreiten des Quecksilbers gegen den — Pol u. s. f. Das Oxyd bleibt an der Röhre hängen. Mit Maschinen-El. lässt sich nichts der Art bewirken. ERMAN.

Uebergiefst man in einer Schale von 4 bis 5 Zoll Durchmesser Quecksilber mit Vitriolöl, und taucht die Polardräthe von 2 entgegengesetzten Seiten der Schale blofs in die Säure, so wird am — Pol alle Flüssigkeit zurückgedrängt, und häuft sich in einiger Entfernung von ihm zu einem Damme an, von dessen Mitte 2 Ströme gegen den + Pol, und von da rechts und links an den Wandungen der Schale gegen den Damm am — Pol zurückgehn. Die Bewegung dauert ¼ Stunde, bis sich Schwefel abgeschieden hat, der sich im Damm anhäuft. Aehnliche Bewegungen zeigt wässriges kohlensaures Kali. ERMAN (*Gilb.* 32, 261; die Ströme finden sich abgebildet).

Uebergiefst man, durch Destillation und Schütteln mit Salpetersäure gereinigtes Quecksilber in einer Wedgwood-Schale ¼ Zoll hoch mit Vitriolöl, und lässt die platinenen Polardräthe einer Säule an 2 entgegengesetzten Puncten blofs ins Vitriolöl treten, so erfolgt sogleich im Vitriolöl eine schnelle kreisende Bewegung, bewirkt durch einen starken Strom, der vom — Drath durchs Quecksilber zum + Drath geht, und so lange dauert, wie die Kette geschlossen bleibt. Hierbei bleibt das Quecksilber blank, und es wird nur wenig Säure zersetzt und Quecksilber gelöst. Eine Quecksilbermasse von 400 bis 500 Gran verlängert sich gegen den — Drath hin, und erreicht und amalgamirt ihn, wenn er nicht zu entfernt ist. Eine kleinere Masse bewegt sich heftig gegen den — Drath und hängt sich an. — Auch bei einer sehr dünnen Schicht von Vitriolöl zeigt sich Bewegung, wobei die Schicht so dünn wird, dass sie schön mit Regenbogenfarben spielt. — In allen diesen Fällen geht die Bewegung des Vitriolöls von der des Quecksilbers aus; nur die Theile des ersteren, welche das Quecksilber berühren, werden auf dessen Oberfläche heftig fortgerissen, und ziehen die entfernteren Theile nach sich. Diese Bewegung des Quecksilbers besteht in einem fortwährenden Ausstrahlen der Theilchen seiner Oberfläche von dem Puncte aus, der dem — Drath zunächst liegt; während sie auf der Oberfläche gegen den + Drath gestofsen werden, kehren sie längs der Axe zurück. Der Widerstand, den der Boden des Gefäfses durch Adhäsion und Friction der Bewegung vom — Drath nach dem + Drath zu leistet, veranlasst die Annäherung der Kugel an den — Drath. Daher hat in einer glatten Glasschale eine Quecksilbermasse fast keine Neigung zur Annäherung gegen den — Drath, wiewohl sich die Ströme eben so stark zeigen; dagegen können auf einer matt geschliffenen, gegen den + Drath geneigten Glastafel ziemlich grofse Quecksilberkugeln erhalten werden, ohne abzulaufen. — Ist das Quecksilber mit einer Oxydhaut bedeckt, so geht die Strömung unter dieser hinweg, und lässt die wässrige Flüssigkeit in Ruhe; aber sie lässt sich aus der Bildung von Hervorragungen erkennen, die oft sehr lang werden, in der Richtung des Polardraths, und allen seinen Bewegungen folgen. In andern Fällen, bei sehr dicker Oxydhaut, plattet sich das Quecksilber immer mehr ab, und hierbei geht der ober-

flächliche Strom von der Peripherie zum Centrum, der innere vom Centrum in allen Richtungen zur Peripherie. HERSCHEL.

Die Bewegung ist längs der geraden Linie zwischen den beiden Dräthen am stärksten, ist aber noch in grofsem Abstande von dieser, in schwächerm Grade, bemerklich. Man erkennt dieses, wenn sich unter dem Vitriolöl viele Quecksilbertropfen befinden, von denen nicht blofs die in der geraden Linie befindlichen bewegt werden. — Die Stärke der Bewegung scheint von der Quantität des Stroms abzuhängen. Aber schon der Strom einer Batterie von 10 dünnen Kupfer- und Zink-Dräthen in verdünnter Salpetersäure bewegt das Quecksilber unter Vitriolöl; ja sogar der Strom, der erregt wird, wenn man blofs die äufserste Spitze eines Kupfer- und eines Zink-Drathes in verdünnte Salpetersäure taucht, womit ein Glas befeuchtet ist, doch müssen dann die Polardräthe in 2 tiefe Quecksilberbäder unter dem Vitriolöl rechts und links von der zu bewegenden Quecksilberkugel gesenkt werden, um dem Uebergang der El. eine grofse Oberfläche darzubieten. — Die Annäherung starker Magnete ist ohne Einfluss auf die Bewegungen. HERSCHEL.

Befinden sich auf der Oberfläche des Quecksilbers 2 von einander getrennte Tropfen einer wässrigen Flüssigkeit, in welche die Polardräthe tauchen (dies lässt sich mit Vitriolöl, wegen seiner gröfseren Adhäsion ans Quecksilber minder leicht bewerkstelligen, als mit andern Flüssigkeiten), so bewegen sich blofs die mit der Flüssigkeit bedeckten Theile des Quecksilbers, jedoch auf ähnliche Weise. HERSCHEL.

Auch unter anderen Säuren zeigt das Quecksilber Ströme, um so heftiger, je stärker und concentrirter die Säure, und zwar auch von dem Punct ausstrahlend, der dem — Drath zunächst liegt. Dieselben Ströme zeigen sich in Salzlösungen, doch um so schwächer, eine je mächtigere Basis das Salz enthält; daher besonders schwach unter Kalisalzen, stärker unter Ammoniak-, Natron-, Baryt-, Strontian- und Kalk-Salzen; noch stärker unter Bittererde-, Alaunerde- und schweren Metall-Salzen. In wässrigen Alkalien bleibt das Quecksilber, wofern es von keinem der Polardräthe berührt wird (s. u.), ruhig. — In den Lösungen der salpetersauren Salze bemerkt man, aufser dem vom —Drath ausgehenden Strom, einen andern vom + Drath ausgehenden, der oft die Oberhand erhält. Zwischen diesen beiden sich entgegenkommenden Strömen zeigt sich eine Gleichgewichtszone, bald diesem, bald jenem Polardrathe näher. Auch bei den meisten andern wässrigen Flüssigkeiten lässt sich dieser positive Gegenstrom erhalten, wenigstens eine Andeutung desselben, wenn das Quecksilber viel beträgt, die Lösung verdünnt ist, der — Drath vom Quecksilber entfernt und der + Drath demselben möglichst nahe ist. Berührt dann der eine Polardrath das Quecksilber, so geht nur vom andern ein Strom aus, und zwar ein stärkerer. HERSCHEL.

Taucht der + Drath blofs in die wässrige Flüssigkeit und der — Drath bis ins Quecksilber, so amalgamirt sich dieser, das Quecksilber bleibt blank, und seine Ströme sind dem blofsen Auge sichtbar. Berührt umgekehrt der + Drath das Quecksilber, so oxydirt es sich so rasch, dass man die Ströme nicht sieht, aber eine plötzliche, von der Seite des — Draths ausgehende Erschütterung, welcher Abplattung der Kugel und Erzeugung von Hervorragungen folgt, zeigt die Ströme unter der Oxydrinde an. Auch werden dieselben sichtbar, wenn man die Oxydhülle durch einige Tropfen Salpetersäure entfernt. HERSCHEL.

Versuche mit einer 400 Gran schweren Quecksilberkugel unter einer Lösung von schwefelsaurem Natron: Berühren beide Polardräthe blofs die Lösung, so zeigt sich blofs die Strömung von dem — Drath her. Bringt man diesen nur einen Augenblick mit dem Quecksilber in Berührung (wodurch bewirkt wird, dass sich eine Spur Natrium im Quecksilber ansammelt), und lässt man dann beide Polardräthe blofs in der

Lösung, so zeigt sich aufser dem negativen Strom ein positiver Gegenstrom, von geringerer Ausbreitung, aber gröfserer Heftigkeit. Zwischen beiden Strömen entsteht ein Wall, nach welchem vom — Drath her fortwährend Quecksilberoxyd getrieben wird, welches an der gegen den + Drath gekehrten Seite des Walls in demselben Verhältniss wieder verschwindet. Der positive Gegenstrom wird vielleicht dadurch erregt, dass das elektropositive Natrium von der + El. fortgestofsen wird. — Hat der — Drath das Quecksilber längere Zeit berührt, und wird er wieder davon getrennt, so zeigt jetzt der negative Strom eine viel geringere, der positive eine viel gröfsere Ausbreitung. Nach noch längerer Berührung zwischen — Drath und Quecksilber hört, wenn dann beide Dräthe blofs in die Lösung tauchen, aller negative Strom auf, es bleibt blofs eine regelmäfsige kreisende Bewegung durch die ganze Kugel von der Seite des + Drathes zu der des — Drathes. — Nach noch längerer Berührung des — Draths mit dem Quecksilber (wodurch dieses mit noch mehr Natrium beladen wird) strahlen, wenn die 2 Dräthe blofs die Lösung berühren, die Quecksilbertheilchen von allen Puncten aus gegen den dem — Drath zunächst liegenden Punct des Quecksilbers, und scheinen von diesem heftiger angezogen zu werden, als sie vom + Drath aus abgestofsen werden; wird dann der + Drath möglichst vom Quecksilber entfernt, und der — Drath ihm genähert (ohne Berührung), so bildet sich gerade unter ihm ein Schaum in Gestalt eines kreisrunden Fleckens, der den Bewegungen des — Draths folgt, und wenn man diesen Schaum hinwegnimmt, so wird das Quecksilber mit Heftigkeit, unter einem Aufschwunge von 0,2 bis 0,3 Zoll Höhe, gegen den — Drath getrieben. — Wenn man wenig Natrium zu reinem Quecksilber fügt, so zeigt es ebenfalls unter der Glaubersalzlösung, wenn es auch nicht vom — Drath berührt wurde, den positiven Gegenstrom, um so stärker, je mehr Natrium es enthält. — Wenn das durch Berühren mit dem — Drath oder durch unmittelbares Zufügen mit Natrium beladene Quecksilber längere Zeit im Strom bleibt (die Dräthe in der Lösung), so verliert es sein Natrium, und erhält seine ursprüngliche Eigenschaft, blofs den negativen Strom zu zeigen, wieder. — Wird das Quecksilber, welches vom — Drath berührt war, mit dem + Drath verbunden, während der — Drath blofs in die Lösung taucht, so zeigen sich zuerst blofs heftige Strömungen vom + Drath gegen den — Drath hin. Allmälig stellen sich auch Strömungen ein, vom — Drath ausgehend, die sich immer mehr ausbreiten, bis die Gleichgewichtszone bis an den dem + Drathe zunächst liegenden Theil des Quecksilbers gelangt. In demselben Augenblicke fängt das Quecksilber, dem — Drath zunächst, sich zu oxydiren an, und bald ist sämmtliches Quecksilber mit einer dicken Oxydhaut bedeckt, welche aber bei längerer Wirkung des Stroms völlig wieder verschwindet. Herschel.

Hebt man, während das Quecksilber mit der Oxydhaut bedeckt ist, seine Verbindung mit dem + Drath auf, so dass beide Dräthe blofs in die Lösung tauchen, so erfolgt Ausstrahlung vom + Drath aus, welche die Ränder durchbricht, und gegen den + Drath hintreibt, worauf sie verschwindet. Hierauf hört die negative Ausstrahlung auf, und nach augenblicklicher Ruhe folgt ein heftiger Strom vom + Drathe aus. — Das Quecksilber hatte nämlich durch die Berührung mit dem — Drathe Natrium aufgenommen; hierauf mit dem + Drath verbunden, bedeckt es sich mit Oxyd, während das Innere noch Natrium hält (denn auch bei Oeffnung der Kette verschwindet die Oxyd-Rinde durch das noch im Innern vorhandene Natrium); zieht man dann den + Drath aus dem Quecksilber, so wird das Oxyd durch das Natrium reducirt. Die hierdurch vom Natrium befreite Oberfläche des Quecksilbers wird durch die Strömung vom — Drath nach dem + Drath geführt, es tritt frisches Natrium aus dem Innern an die Oberfläche, wird durch die Reduction des Quecksilberoxyds aus dem Quecksilber entfernt, welches wieder zum + Drath getrieben wird u. s. f. bis die Oxydrinde zerstört ist. Es bleibt

jetzt Quecksilber mit noch etwas Natrium und giebt daher die positive Strömung. HERSCHEL.

Hat man das Quecksilber unter der Glaubersalzlösung mit dem — Drath einige Zeit, berührt, und entfernt dann beide Dräthe auch aus der Lösung, so zeigt das Quecksilber eine schwache unregelmäfsige Bewegung, und entwickelt einige Gasblasen. Taucht man hierauf irgend einen Metalldrath durch die Lösung in das Quecksilber, so stürzt dieses von allen Seiten gegen den Drath, an welchem sich überall, wo er die Lösung berührt, Wasserstoffgas entwickelt. Durch diese galvanische Combination zwischen Metall, Natrium und Flüssigkeit wird in höchstens 12 Secunden alles Natrium oxydirt, und das Quecksilber hat, wenn der Metalldrath Kupfer oder Platin war, seine ursprüngliche Eigenschaft (blofs die negative Strömung zu zeigen) wieder erhalten. Auch kann man einen gebogenen Metalldrath mit dem einen Ende in den obersten, nicht mit Lösung bedeckten Theil des Quecksilbers tauchen (wo sich noch nichts zeigt), dann das andere Ende in die Lösung; an diesem entwickelt sich dann das Wasserstoffgas, und es gehen im Quecksilber Strömungen von dem ersten Drath-Ende aus gegen den Umkreis. HERSCHEL.

Versuche mit Quecksilber unter alkalischen Lösungen: Berühren beide Dräthe das Quecksilber nicht, so erfolgt kein Strom, war aber der — Drath kurze Zeit mit dem Quecksilber verbunden, oder hat man dem Quecksilber ein leicht oxydirbares Metall zugefügt, so zeigt es, wenn beide Dräthe blofs in die Flüssigkeit tauchen, positive Strömung. Schon bei 1 Th. Kalium auf 1000000 Th. Quecksilber zeigt dieses positive Strömung; dieselbe zeigt sich bei 1 Th. Natrium auf 400000 Quecksilber stark, auf 1200000 ziemlich stark, auf 1600000 sehr schwach. Ammonium-Amalgam, zu Quecksilber gefügt, giebt unter wässrigem Natron keine Bewegung. Wenig Baryumamalgam ertheilt dem Quecksilber die positive Rotation. 1 Th. Zink mit 100000 Quecksilber giebt unter wässrigem Kali starke positive Strömung, mit 400000 schwache aber deutliche, mit 700000 sehr schwache, mit 1000000 nichts mehr. Sehr kleine Mengen von Eisen machen das Quecksilber rotiren. 1 Th. Zinn oder Blei mit 200 Th. Quecksilber ertheilt ihm starke Rotation, mit 667 schwache, mit 1000 sehr schwache, mit 2000 keine. Antimon macht das Quecksilber sehr schwach rotirend, vielleicht blofs vermöge fremder Metalle, die es enthält. Durch Aufnahme von Wismuth, Kupfer, Silber oder Gold erhält dagegen das Quecksilber nicht die Eigenschaft, unter einer alkalischen Lösung im el. Strom Bewegungen zu zeigen. HERSCHEL. (PFAFF erhielt durch Versetzen des Quecksilbers mit Zink, Zinn oder Blei keine positive Strömung, wenn beide Dräthe blofs in die Flüssigkeit tauchten).

Versuche mit Quecksilber unter wässrigem kohlensauren Natron: Lässt man durch 2 gleiche Mengen Quecksilber unter der Lösung gleich lange einen el. Strom gehn, so dass bei der ersten das Quecksilher mit dem — Drath, bei der zweiten mit dem + Drath verbunden ist (letzteres Quecksilber bedeckt sich mit Oxyd), und vermischt hierauf beide Mengen, so verhält es sich wie reines Quecksilber, weil das in der letzten Menge erzeugte Oxyd das in der ersten enthaltene Natrium oxydirt. — Hat sich das mit dem + Drath verbundene Quecksilber mit Oxyd bedeckt, und entfernt man beide Polardräthe aus der Lösung, und bringt durch dieselbe Kalium, Natrium, Zinn, Zink, Eisen oder Kupfer mit dem Quecksilber in Berührung (die Metalle folgen sich in der Ordnung wie ihre Wirksamkeit abnimmt, Kupfer wirkt schwach, Silber und Platin gar nicht), so verschwindet das Oxyd schnell am Berührungspuncte, und das entferntere strömt rasch demselben zu und verschwindet ebenfalls. HERSCHEL.

Versuche mit Quecksilber unter wässrigem salpetersauren Kupferoxyd. Berührt der + Drath das Quecksilber, so zeigt sich ein von der Seite des — Draths ausgehender Strom; dieser dauert noch schwach fort, wenn man beide Dräthe gänzlich entfernt, wird sogar allmälig stärker und treibt die während des Elektrisirens gebildete Haut gegen die Stelle, wo sich der + Drath befand, so dass sich hier Oxyd anhäuft, während die entgegengesetzte Fläche glänzend ist; zuletzt wird der Strom, von der — Seite ausgehend, sehr heftig, und diese spontane Strömung dauert oft lange fort. — Bringt man den — Drath nach einander an 2 entgegengesetzten Puncten mit dem Quecksilber einen Augenblick in Berührung, während der + Drath blofs die Flüssigkeit berührt, und zieht dann beide Dräthe aus der Flüssigkeit, so bilden diese 2 Puncte 2 Centra, von denen gleichzeitig selbstständige Ströme ausgehen. — Lässt man den + Drath so lange mit Quecksilber (unter salpetersaurem Kupferoxyd ?) in Berührung, bis die Oxydhaut entstanden ist, und lässt dann den Strom blofs durch die Flüssigkeit gehen, so wird die Haut durch einen heftigen vom — Drath ausgehenden Strom gegen den + Drath getrieben. Oeffnet man nach einiger Zeit die Kette, so dauert die Bewegung noch längere Zeit fort; bewegt man während derselben das Quecksilber, so dass sich die in der Nähe des + Draths angesammelte Haut vertheilt, so erfolgen gegen jedes Theilchen des auf der Oberfläche verbreiteten Oxyds wirbelnde Strömungen, wodurch die Flüssigkeit in eine zitternde Bewegung geräth, bis nach Wiedervereinigung der Oxydhaut wieder eine einförmigere Strömung eintritt. HERSCHEL.

Ist das Quecksilber unrein, so zeigt es oft sehr abweichende Erscheinungen.

Auch leichtflüssiges Metallgemisch, unter einer kochenden Zuckerlösung geschmolzen, zeigt, wenn in letztere die Polardräthe tauchen, eine Bewegung mit vorherrschender Ausstrahlung vom + Drath her; ist der Zuckerlösung Phosphorsäure beigemischt, so zeigt das Gemisch die negative Rotation, wie reines Quecksilber. HERSCHEL (*Schw.* 44, 177; 48, 246).

30 Quecksilberkügelchen von 10 bis 100 Gran Gewicht, in einer flachen Glaschale unter einer Lösung von 1 Th. schwefelsaurem Kali in 2000 Th. Wasser, in welche die Polardräthe einer 1000paarigen Säule tauchen, verlängern sich, um so auffallender, je näher sie der Linie zwischen den 2 Polardräthen liegen, und nähern sich theils dem +Drath, theils dem + Pol der benachbarten Kügelchen. Dabei entwickeln sie kein Wasserstoffgas, aber Quecksilberoxyd strömt mit Heftigkeit von ihrem + Pole zu ihrem — Pole. Etwas Salzsäure, zur Lösung gesetzt, hebt die Bewegung auf. H. DAVY (*N. Tr.* 15, 1, 135).

Versuche mit Quecksilber unter Salzen von Ammoniak, Kali, Baryt, Strontian, einfach kohlensaurem Kali, schwefelsaurem Natron oder Salpeter. Tauchen die Polardräthe blofs in die Flüssigkeit, so bewegt sich das Quecksilber mit deutlicher Verlängerung gegen den + Drath. — Taucht der + Drath bis ins Quecksilber, so zieht es sich zuerst schwach zusammen, bedeckt sich dann mit Oxydhaut, und breitet sich aus. — Taucht umgekehrt der — Drath ins Quecksilber, so plattet es sich sogleich stark ab, und zeigt eine sichtbare Strömung vom + Drath aus über das Quecksilber gegen den — Drath, und dann rechts und links zurück gegen den + Drath. Zieht man jetzt den — Drath aus dem Quecksilber, so verstärkt sich die Bewegung einige Zeit, hört aber mit der Oxydation des darin ausgeschieden gewesenen Alkalimetalls auf. — Die Strömung ist in den Lösungen der Salze schwächer, als in denen der Alkalien, und am schwächsten in reinem Wasser. — Lösungen von Salmiak, Kochsalz, Chlorkalium oder Chlornatrium verhalten sich ähnlich, jedoch mit einigen Abweichungen. PFAFF.

Versuche mit Quecksilber unter Vitriolöl oder concentrirter Salzsäure. Tauchen die Dräthe blofs in die Säure, so bewegt sich das Quecksilber gegen den — Drath, und ein sichtbarer Strom geht vom — Drath zum + Drath hin, und dann auf beiden Seiten wieder zum — Drath zurück. — Berührt der + Drath das Quecksilber, so breitet es sich unter Aufhören der Bewegung aus. — Taucht der — Drath ins Quecksilber, so zieht es sich zusammen und zeigt eine langsamere und geradere Strömung. Pfaff (*Schw.* 48, 190, die Abhandlung enthält noch viele merkwürdige Einzelheiten). Vergl. Runge (*Pogg.* 8, 106).

Mit diesen Bewegungen des Quecksilbers vergl. die (S. 337 — 339) beschriebenen.

Wärmeentwickelung bei der galvanischen Zersetzung der Flüssigkeiten.

Wärmeentwicklung in der Erregungszelle der einfachen galvanischen Kette.

[Wenn 1 Atom Zink verbrennt und sich mit 1 Atom Sauerstoff vereinigt, so wird ungefähr doppelt so viel Wärme frei, als beim Verbrennen von 1 At. Wasserstoffgas (S. 259 u. 260). Da nach Faraday's Versuchen 1 At. Metalloxyd zu seiner Zersetzung keiner gröfseren Menge von + und — El. bedarf, als 1 At. Wasser, so ist anzunehmen, dass beim Verbrennen von 1 At. Metall nicht mehr — El. an die + El. von 1 At. Sauerstoff tritt, als beim Verbrennen von 1 At. Wasserstoff, und dass ein At. Sauerstoff in beiden Fällen gleich viel + El. abgibt. Dass dennoch bei der Verbrennung von 1 At. Zink viel mehr Wärme erhalten wird, ist entweder davon abzuleiten, dass die erhaltene Wärme nicht blofs von der Verbindung der Ell. herrührt, sondern auch von im Zink innig gebundener und bei seiner Oxydation frei werdender Wärme; oder auch noch wahrscheinlicher davon, dass von der durch die Vereinigung der Ell. erzeugten Wärme durchs Wasser eine gröfsere Menge innig gebunden zurückgehalten wird, als durchs Zinkoxyd. Hiermit hängt die Erfahrung zusammen, dass beim Auflösen des Zinks in verdünnten Säuren Wärme frei wird. Diese kann nach der vorgelegten Ansicht nicht von der Verbindung der Ell. herrühren, denn es erfolgt hierbei blofs ein Uebergang der — El. des Zinks an den Wasserstoff, (S. 301, c). Ein Theil dieser Wärmeentwicklung rührt allerdings von der Verbindung des erzeugten Zinkoxyds mit der Schwefelsäure her; aber andererseits muss wieder Wärme dadurch latent werden, dass die an das Zinkoxyd tretende Schwefelsäure ihre innige Verbindung mit dem Wasser verlässt, und dass das sich entwickelnde Wasserstoffgas Flüssigkeitswärme latent macht. Also ist die Wärmeentwicklung vorzüglich vom Freiwerden der gebundenen Wärme entweder des Zinks oder des Wassers herzuleiten.— Dieselbe Wärmeentwickelung findet auch statt, wenn das Zink mit Kupfer u. s. w. in Berührung ist, und man bemerkt daher bei einfachen galvanischen Ketten meistens Temperaturerhöhung der 2 Metalle und der Flüssigkeit. Die Wärmeentwicklung muss für eine gleiche Menge sich oxydirenden Zinks gleich grofs sein, die Oxydation erfolge auf rein chemischem oder auf galvanisch chemischem Wege. Nur ist in letzterem Falle zu beachten, dass der Wasserstoff seine — El. statt vom Zink, vom Kupfer erhält, dessen ruhende El., d. h. Wärme, zerlegt und dadurch vermindert wird und dass die freigewordene + El. aus dem Kupfer durch den Schlussleiter der — El. des Zinks entgegengeht und sich in diesem zur Wärme vereinigt. Je mehr also Wärme in diesem erzeugt wird, desto geringer ist die Wärmeentwicklung in der Zelle. In dieser würde sich daher um so mehr Wärme entwickeln, je schlechter der Schlussleiter leitet, wofern die Oxydation des Zinks dann noch eben so rasch erfolgte; da diese aber bei gewöhnlichem Zink vermindert wird und bei amalgamirtem fast ganz aufhört, so tritt das Gegentheil ein].

Befindet sich eine amalgamirte Zinkplatte und eine nach SMEE (S. 371) verplatinte Silberplatte in 2 ℔ verdünnter Schwefelsäure und erregen sie in einem dicken metallischen Schlussleiter einen Strom, durch den in 1 Stunde 9 Gran Wasser zersetzt werden würden, so erhöht sich die Temperatur der 2 ℔ (= 18432 Gran) Flüssigkeit in 1 Stunde um 4,7° F. Rechnet man von dieser Temperatur diejenige Wärme ab, welche durch die Verbindung des erzeugten Zinkoxyds mit der Schwefelsäure hervorgebracht wird, so bleiben 2,1° F. Temperaturerhöhung. JOULE. — [18432 . 2,1 = 38707,2. Also wurde 1 Gran Wasser um 38707,2° F. oder um 21504° C. erhitzt; hierbei sind, weil der einstündige Strom 9 Gran Wasser zu zersetzen vermocht hätte, 8 Gran Sauerstoff ans Zink getreten; $\frac{21504}{8}$ = 2688; indem also 1 Th. Sauerstoff vom Wasserstoff ans Zink trat, wurde Wärme im Troge entwickelt, hinreichend um 1 Th. Wasser um 2688° C. zu erhitzen. Da beide Platten durch einen dicken Drath vereinigt waren, der den Uebergang der — El. vom Zink zum Kupfer ohne Hinderniss gestattete, so darf man die in dem Drath erfolgte Wärmeentwicklung = 0 setzen. Die Differenz der Wärmeentwicklung von 1 Th. Sauerstoff mit Zink oder Wasserstoff beträgt (5290 — 3000) = 2290. Der Versuch gab 2688; diese etwas zu starke Wärmeentwicklung ist davon abzuleiten, dass sich nach der eignen Angabe von JOULE eine kleine Menge Zink auf rein chemischem Wege oxydirte.— Bei einem zweiten Versuche, bei welchem die 2 Platten, statt 1 Zoll nur ½ Zoll entfernt waren, betrug die Temperaturerhöhung der Flüssigkeit 4,4° F. und nach Abzug der durch die Verbindung des Zinkoxyds mit der Schwefelsäure erzeugten Wärme 1,85° F. [Die gröfsere Nähe der Platten verminderte wahrscheinlich die rein chemische Wirkung. Die Berechnung wie oben gibt auf 1 Th. Sauerstoff, der aus Zink tritt, die Erhitzung von 1 Th. Wasser um 2368° C., was mit der Wärmeentwicklung des Zinks fast ganz übereinstimmt].

[JOULE erklärt die Wärmeentwicklung nach einer ganz verschiedenen Ansicht, scheint es jedoch bei seinen Berechnungen darin zu versehen, dass er die Quantität des Stroms für Intensität nimmt, wie diese Verwechslung auch sonst häufig vorkommt].

Die Grove'sche Kette gibt ähnliche Resultate; besteht der Schlussleiter aus einem dünnen langen Drathe, so dass die Quantität des Stroms geschwächt wird, so nimmt auch die Erhitzung der Flüssigkeit ab [theils weil die chemische Wirkung erlangsamt wird, theils die Verbindung der Ell. im Drath Wärme erzeugt, die für den Trog verloren geht].

In Daniell's Apparat (Zink, verdünnte Schwefelsäure, Kupfervitriol, Kupfer, S. 373) tritt dagegen bedeutende Erkältung ein. JOULE (*Phil. Mag. J.* 19, 260). [Dieses verdient Beachtung, da beim Fällen einer Kupfervitriollösung durch Zink viel Wärme frei wird].

Wärmeentwicklung in den Trögen eines Trogapparats.

Lässt man einen Apparat, der aus 4 mit verdünnter Salpetersäure gefüllten Porcellantrögen besteht (jeder Trog hält 10 Zellen, und es sind 40 Paare Zink-Kupfer eingesenkt), einige Zeit geschlossen, so steigt die Temperatur der in den Zellen enthaltenen Flüssigkeit. Bei einem Versuche dieser Art betrug die Temperatur der Flüssigkeit anfangs 16,6° C.; sie stieg in dem Troge, welcher den + Pol enthielt, im Mittel auf 55,5°, im folgenden auf 54,7°, im dritten auf 53,6° und in dem Troge, welcher den — Pol enthielt, nur auf 43,2°. MURRAY (*N. Ed. Phil. J.* 12, 57).

Wärmeentwicklung in der Zersetzungszelle.

[Bis jetzt ist blofs bei den Zersetzungen wässriger Flüssigkeiten Temperaturerhöhung wahrgenommen. Nimmt man (nach S. 438) an, von

der bei der Verbindung des Sauerstoffs mit dem Wasserstoff erzeugten Wärme bleibe ein grofser Theil an das gebildete Wasser gebunden (von 5290 Wärmeeinheiten 2290), so muss diese bei der Elektrolyse des Wassers wieder frei werden. Denn am + Pol tritt die volle Menge + El. an 1 At. Sauerstoff, und am — Pol nimmt 1 At. Wasserstoff die volle Menge — El. auf, und die Wärme, welche das hiermit zersetzte 1 At. Wasser gebunden enthielt, bleibt in der Flüssigkeit in freiem Zustande zurück].

Halten 2 durch einen Amianthdocht verbundene Goldbecher Wasser, und lässt man in das Wasser des Bechers, in welchen der +Drath einer 100paarigen Batterie geht, einen Tropfen einer Lösung von schwefelsaurem Kali fallen, so geht das Kali rasch in den — Becher über, und das Wasser kommt in 2 Minuten zum Kochen. Wirkt der Strom auf eine Lösung von salpetersaurem Ammoniak, so verdampft alles Wasser in 3 bis 4 Minuten unter Zischen und weifsem Nebel und das rückständige salpetersaure Ammoniak entzündet sich. — Hält der eine Becher concentrirtes Kali, der andere Vitriolöl, so tritt nur schwache Erhitzung ein. H. Davy.

Zersetzt man verdünnte Schwefelsäure durch die Grove'sche Batterie, so wird sie zu Vitriolöl und so heifs, dass sich das unter der Schale befindliche Holz verkohlt. Grove.

Bei der Elektrolysirung von wässrigen Flüssigkeiten zeigt sich am + Pol, weil hier weniger Gas entwickelt, also weniger Wärme latent gemacht wird, eine stärkere Erhitzung, als am — Pol. Die Wärmeentwicklung ist bedeutender, wenn die Flüssigkeit durch porose Körper, wie Blasen, Dochte u. s. w. in mehrere Abtheilungen gebracht ist. Die Flüssigkeit in einem Baumwollendocht erhitzt sich mehr, als die in einem eben so weiten und langen Glasrohr enthaltene, denn die Zellen, in welche die Flüssigkeit eingeschlossen ist, erschweren den Durchgang der El. Bringt man die Polardräthe in die Enden eines wässrigen Pflanzenstängels, so geräth das Wasser in der Nähe der Dräthe ins Kochen. Delarive.

Versuche von Prescott Joule (*Phil. Mag. J.* 19, 260).

Technische Anwendungen des Galvanismus.

1. Galvanische Ueberziehung eines Metalles mit einer dünnen Schicht eines andern.

Vergoldung.

Hierzu eignet sich Silber, Messing oder Kupfer, aber nicht Eisen. Der Apparat besteht aus einer Blase, welche verdünnte Säure nebst Zink enthält, und einem Becher, in welchen die Blase taucht, und welcher Goldauflösung nebst dem mit dem Zink durch Drath verbundenen zu vergoldenden Metall enthält. (Auch kann man die Goldlösung und das Metall in die Blase bringen, die verdünnte Säure und das um die Blase cylindrisch gebogene Zinkblech in den Becher.) Das Zink kann käufliches oder durch Destillation gereinigtes sein; von letzterem wird weniger verbraucht. — Je verdünnter die Säure, desto schwächer ist der Strom, desto besser gelingt die Vergoldung; z. B. 6 Tropfen Säure auf ein Glas Wasser. Bei Silber dient Schwefelsäure, bei Kupfer oder Messing Salpetersäure. — Die möglichst neutrale Goldlösung hält in 1 C. C. Meter 5 Milligramm Gold, also im Liter (ungefähr 2 Pfund) 1 Gramm Gold. Eine verdünntere Lösung gibt eine dunklere und eine kupferhaltige gibt eine röthere Vergoldung. — Das zu vergoldende Metall muss entweder polirt oder blofs decapirt seyn. Ersteres vergoldet sich viel leichter und glän-

zender und bedarf nachher blofs des Reibens mit feinem Leinen oder Leder, um den höchsten Glanz zu erhalten. Letzteres vergoldet sich langsam und matt, und muss noch mit dem Glättstahl behandelt werden. Geglühtes Silber vergoldet sich schöner als nicht geglühtes.

Das Zink ist mit einem dicken Kupferdrath verbunden und dieser mit einem Platin- oder Silber-Drath, der das zu vergoldende Metall an einem kleinen Puncte berührt, doch hat man diese Berührungsstelle von Zeit zu Zeit zu wechseln, weil sie sich sonst nicht vergoldet Das Metall wird vor der Vergoldung noch einmal in verdünnte Säure getaucht, um es von allen Unreinigkeiten zu befreien, und zwar Silber in Schwefelsäure, Kupfer oder Messing in Salpetersäure. Es ist gut, das Zink in einer Blase, welche dieselbe Säure enthält, zugleich mit einzusenken, damit die am Silber oder Kupfer aufsteigenden Gasblasen dasselbe noch besser reinigen.

Hierauf wird die Vergoldung vorgenommen. Erst wenn sich die Blase mit dem Zink in der Goldlösung befindet, schliefst man die Kette durch Eintauchen des zuvor mit dem Zink metallisch verbundenen Gegenstandes; derselbe darf sich keinen Augenblick ohne galvanische Verbindung in der Goldlösung befinden, besonders nicht Silber, sonst erfolgt keine oder eine schlechte Vergoldung. Will man daher das Innere eines Gefäfses vergolden, in welches die Blase mit Säure und Zink gehängt ist, so muss man die Goldlösung an der Blase herab in das Gefäfs giefsen, so dass sogleich galvanische Verbindung stattfindet. Der galvanische Strom muss so schwach sein, dass sich am Silber oder Kupfer fast gar kein Gas entwickelt, welches den Absatz des Goldes hindern würde. Besonders bei scharfen Kanten, die sich nur schwierig vergolden, ist sehr schwacher Strom nöthig. Dieser wird durch theilweises Herausziehen des Zinks und der Säure geregelt. Nach 1 bis 2-minutenlangem Verweilen in der Goldlösung wird das Metall wieder in verdünnte Säure getaucht, und zwar am besten unter gleichzeitigem Eintauchen des in der Blase befindlichen Zinkes (hierdurch wird die Vergoldung glänzender, und reichlicherer Absatz von Gold bei der nächsten Vergoldung des Stückes begünstigt). Dann wird das Metall unter starkem Reiben mit feiner Leinwand getrocknet, hierauf wieder in der Goldlösung galvanisch behandelt u. s. f. Polirte Gegenstände brauchen 2 bis 3maliges Eintauchen, nichtpolirte 5 bis 6maliges.

Messing braucht weniger Gold und erhält eine röthere Vergoldung, als Silber, welches sich eher grüngelb vergoldet. Die Vergoldung ist dauerhaft.

Die nicht zu vergoldenden Stellen eines Gegenstandes werden mit Wachs bedeckt, oder mittelst eines Pinsels mit Goldlösung überfahren.

Die durch den Gebrauch geschwächte Goldlösung wird durch Abdampfen concentrirt. Die öfters zu erneuernde Blase liefert durch Einäschern noch etwas Gold. Delarive (*Ann. Chim. Phys.* 73, 398; auch *J. pr. Chem.* 20, 157).

R. Böttger bedient sich zum Vergolden und Verplatinen folgenden Apparats: Ein weiter Cylinder, welcher in der Mitte des Bodens ein Loch hat. Durch dieses geht ein mit Siegellack eingekitteter Kupferdrath, welcher im Cylinder eine flache Spirale bildet, auf welche das amalgamirte Zinkstück zu liegen kommt. Der Cylinder hält sehr verdünnte Schwefelsäure. In diese taucht ein oben und unten offener, jedoch unten mit dünner Blase zugebundener Cylinder, in welchem sich die Goldlösung befindet, und in welchen zuletzt das zu vergoldende Metall getaucht wird, nachdem man es zuvor mittelst eines herumgewickelten Platindrathes mit dem vom Zink kommenden Kupferdrath verbunden hat. (Die Abbildung in der Abhandlung nachzusehen.) Die Goldlösung hält 1 Theil möglichst Säure-freies Chlorgold auf 160 Th. Wasser; oder noch besser dient Chlor-Gold-Natrium, in Wasser gelöst. Das jedesmalige Eintauchen dauert höchstens 1 Minute, worauf Abwaschen mit Wasser und Trocknen unter starkem Abreiben mit feiner Leinwand und Putzen mit geschlämmter Kreide folgt. Bei Silber sind 5 bis 6, bei Stahl 10 bis 12 Eintauchungen von ½ bis 1 Minute Dauer nöthig.

Ist der silberne Gegenstand durch einen Kupferdrath mit dem Zink verbunden, so dass ein Theil desselben in die Goldlösung taucht, so ist die Vergoldung stark röthlich, während sie bei Silber- oder Platin-Drath hochgelb erscheint. Hält die Goldlösung auch nur eine Spur Kupfer, so setzt sich anfangs fast nur Kupfer aufs Silber ab. Kupfer lässt sich auch in langer Zeit kaum sichtbar vergolden, weil die rothe Farbe des Kupfers durchscheint. (Dasselbe fand BIEWEND *J. pr. Chem.* 23, 253). Messing lässt sich so gut vergolden, wie Silber; Zinn nicht; Argentan giebt eine kupferige, nicht schöne Vergoldung. Aber Uhrfedern, Federmesser u. s. w. lassen sich nach DELARIVE's Methode unmittelbar vergolden; besonders schön die Uhrfedern, durch Salzsäure von der blauen Oxydschicht befreit; bei langen Messern ist die Vergoldung ungleich, dem Zink zunächst am stärksten. Der zu vergoldende Stahl muss ohne Oel blank polirt seyn; mit Oel polirter nimmt das Gold nicht an, hält Oeltheile eingepresst, daher er auch kaum von concentrirter Salzsäure angegriffen wird. R. BÖTTGER (*Ann. Pharm.* 35, 221 u. 350).

Da durch die von DELARIVE empfohlene Blase viel Gold reducirt wird, welches sie purpurroth färbt, so ist ein unten mit Blase verschlossener Cylinder vorzuziehen. Der Strom braucht nur schwach zu sein, und auf jede Unze Wasser reicht 1 Tropfen verdünnte Schwefelsäure hin. Wenn die Goldauflösung Lackmus röthet, so gibt sie auf Silber einen schwärzlichgelben Ueberzug, daher muss man sie zuvor durch kohlensaures Natron genau neutralisiren. Auch muss sie verdünnter seyn, als BÖTTGER empfiehlt, so lange mit Wasser versetzt, bis ein hineingetauchtes Silberblech nicht mehr schwärzlich anläuft, und bis es beim Abreiben rein gelb erscheint. Auf diese Weise wird durch das galvanische Verfahren das Silber nicht mehr grünlichgelb, sondern rein hochgelb vergoldet, und, wenn das Silber durch einen Kupferdrath mit dem Zink verbunden ist, wie BÖTTGER fand, röthlichgelb. Durch verdünnte Salzsäure von ihrer blauen Oxydschicht befreite Stahlfedern lassen sich einfach dadurch vergolden, dass man sie in obige durch kohlensaures Natron neutralisirte Goldlösung legt, ohne allen Galvanismus. Auch Kupfer vergoldet sich in kurzer Zeit sowohl auf nicht galvanischem Wege, wie der Stahl, als auf galvanischem. ELSNER (*J. pr. Chem.* 23, 148).

WALKER (*Phil. Mag. J.* 19, 328) bedient sich des el. Stromes einer Volta'schen Säule. Die Zersetzungszelle hält eine Lösung von Cyan-Gold-Kalium; die Anode besteht aus einer Goldplatte und die Kathode aus dem zu vergoldenden Metall. Im Verhältniss, als sich auf dieses aus der Lösung Gold niederschlägt, löst sich frisches an der Anode auf. Aehnlich verfährt ELKINGTON (*Pogg.* 55, 161), nach welchem die Vergoldung in der Wärme rascher erfolgt als in der Kälte. — Nach RUOLZ (*Pogg.* 55, 162) sind hierzu folgende Lösungen dienlich: Cyangold oder Chlorgold in wässrigem Cyankalium, oder in wässrigem weifsen Cyaneisenkalium, oder in wässrigem rothen Cyaneisenkalium; Chlorgoldkalium in wässrigem Cyankalium, oder in wässrigem Natron; Schwefelgold in wässrigem Schwefelkalium. Die 3 letzteren Lösungen sind vorzuziehen und am allerbesten eignet sich die letzte, schwefelhaltige. So kann man Platin, Silber, Kupfer, Packfong, Stahl schön, dauerhaft und in beliebiger Dicke vergolden. Eine Auflösung von 1 Theil Chlorgold und 10 Einfach-Cyaneisenkalium in 100 Wasser setzt bei Anwendung einer 6paarigen Daniell'schen Batterie in 2 Minuten auf eine polirte Silberplatte von 5 Q. Centimeter Seite je nach der Temperatur folgende Mengen von Gold ab: bei 15° 0,0126; bei 35° 0,0296 und bei 60° 0,063 Gramm. — Auf eine gleich grofse Messingplatte lagern sich bei 15° in 2 Minuten 0,012 Gramm Gold ab. DUMAS.

Die Methode von DELARIVE liefert eine glänzende Vergoldung, die von RUOLZ eine lebhaft matte, die man durch Poliren ebenfalls glänzend machen kann. DELARIVE's Goldlösung wirkt zum Theil rein chemisch weil sie zu goldreich und nicht neutral genug ist. Folgende Methode eignet sich am besten: Goldlösung: 1 Th. trocknes Chlorgold und 10 Th weifses Cyaneisenkalium in 100 Th. Wasser gelöst, vom Cyaneisen ab

filtrirt, mit 100 gesättigter Lösung von weifsem Cyaneisenkalium gemischt, und dieses Gemisch noch mit einer gleichen oder doppelten Wassermenge gemischt; je verdünnter die Lösung, eine um so lebhaftere matte Vergoldung erhält man. — Flüssigkeit im Zinkgefäfs: Lösung von weifsem Cyaneisenkalium und Kochsalz; noch schneller wirkt blofse Kochsalzlösung; aber bei Vergoldung des Silbers darf die Lösung nicht zu viel Kochsalz halten, weil sonst das Silber durch Chlorsilber geschwärzt wird. Alle Säure ist zu vermeiden, sie giebt einen zu starken el. Strom. Es ist gut, wenn Goldlösung und die Lösung des Zinkgefäfses dasselbe spec. Gew. haben, damit sie sich nicht so leicht mischen. Daher muss auch der Spiegel der beiden Flüssigkeiten derselbe sein. — Das Zink darf nicht amalgamirt werden, weil sonst Chlorquecksilber in die Goldlösung gelangen, und sich hier reduciren kann — Gefäfse: für die Goldlösung bei kleineren Gegenständen eine oben und unten offene Glasröhre, bei gröfseren eine umgekehrte Glocke mit Tubulus. Man bindet die untere Oeffnung der Glasröhre oder den Tubulus der Glocke mit Leinen zu, und bringt hierauf eine 1 Centimeter hohe Schicht von mit Kochsalzlösung befeuchtetem Kaolin oder gewöhnlichem, von Kalk befreiten Thon. Bedient man sich statt der Glasgefäfse irdener, bei welchen die Endosmose stärker ist, als bei Thon, so muss entweder die innere und äufsere Flüssigkeit, den Goldgehalt abgerechnet, dieselbe Zusammensetzung haben, oder man umgibt das irdene Gefäfs mit einem Florsack, der mit feuchtem Thon gefüllt ist, so dass das Gefäfs mit einer 1 — 2 Centimeter dicken Schicht von Thon umgeben wird. — Das zu vergoldende Messing, Kupfer, Silber wird völlig polirt, dann dadurch decapirt (geblänkt), dass man es mittelst Leinwand mit Rufs reibt, welcher mit conc. Salpetersäure befeuchtet ist, dann schnell in Wasser taucht, dann wieder reibt u. s. f. und wenn es ganz blank ist, gut abtrocknet. — Während der Vergoldung wird der Gegenstand beständig umgedreht, damit sie gleichförmig ausfällt. Geht die Vergoldung zu langsam vor sich, so fügt man zu der Flüssigkeit des äufseren Gefäfses, welches das Zink hält, mehr Kochsalz. — Erwärmen des äufsern Gefäfses im Wasserbad bis zu 20 — 25° beschleunigt auch die Vergoldung, macht sie aber minder schön. Dringt Goldlösung in die äufsere Flüssigkeit, und schlägt sich Gold aufs Zink nieder, so ist dieses davon zu befreien. Die Vergoldung zeigt sich in 10 Minuten schwach; zu dicker sind mehrere Stunden nöthig. Das Silber wird erst grünlich, dann gelb, dann nach 12 Stunden röthlichgelb vergoldet. Messing und Bronze vergolden sich weit schneller. Zuletzt wird der vergoldete Gegenstand mit verdünnter Schwefelsäure gewaschen, welche das etwa zugleich gefällte Eisen wegnimmt, dann mit Leinwand gerieben. Die Vergoldung hält sehr fest BECQUEREL (*Compt. rend.* 14, 135).

Statt eine Kupferplatte, welche radirt werden soll, mit Aetzgrund zu überziehen, kann man sie nach DELARIVE's Methode vergolden, und dann das Gold mit der Nadel wegnehmen, wodurch viel feinere Züge erhalten werden. Auch lässt sich, da der Goldüberzug fest sitzt, die Platte corrigiren, wenn der erste Abdruck Fehler zeigt. DELARIVE (*J. pr. Chem.* 22, 376).

Verplatinung.

Hierzu eignet sich Silber, Messing und Kupfer. Der Apparat ist derselbe wie der von BÖTTGER bei der Vergoldung angewandte. Als Platinlösung dient 1 Th. Chlorplatin auf 160 Th. Wasser oder besser 1 Th. Chlorplatin und 1 Th. Kochsalz auf 160 Th. Wasser. Letztere Auflösung gibt schon bei dreimaligem Eintauchen einen hinreichenden Ueberzug, während bei ersterer 6maliges Eintauchen nöthig ist, und ein mehr grauer als weifser Ueberzug erhalten wird. Wenn man Kupfer zuerst verplatint, so lässt es sich nachher gut vergolden. Dieses lässt sich bei den durch Galvanoplastik erhaltenen Gegenständen (s. u.) ausführen, indem man ins Centrum der Rückseite einen Kupferdrath bringt, die Rückseite mit Wachs ausfüllt, die Vorderseite durch Putzen mit sehr

verdünnter Salzsäure und fein geschlämmtem Sande von allem Oxyd befreit, und dann auf obige Weise erst verplatint, dann vergoldet. Hält eine Stelle noch Oxyd, so überzieht sie sich nicht und muss nochmals mit Salzsäure und Sand gereinigt werden. R. Böttger.

Zum Verplatinen im el. Strom, durch einen 6paarigen Daniell'schen Apparat erregt, dient am besten die Lösung des Chlorplatinkaliums in Kali. Die Operation erfolgt so rasch, wie die Vergoldung. Dagegen schlägt sich das Platin aus der Lösung von 1 Cyanplatin und 10 gelbem Cyaneisenkalium in 100 Wasser selbst in der Wärme nur äufserst langsam nieder. Ruolz u. Dumas (*Pogg.* 55, 164.)

Versilberung.

Kupfer und Messing lassen sich im obigen Apparat versilbern in einer Lösung von 1 Th. Höllenstein in 5 1/3 Th. wässrigem Ammoniak; aber die erste Eintauchung darf blofs 1 Secunde dauern. R. Böttger. — Walker verfährt nach der (S. 442) beschriebenen Methode mit einer Lösung von Cyan-Silber-Kalium als Elektrolyt und einer Silberplatte als Anode. — Auch Ruolz wendet Quecksilberkalium an; nach ihm gelingt die Versilberung auf Gold, Platin, Kupfer, Bronze, Messing, Eisen, Gusseisen, Stahl und Zinn, und ist sehr dauerhaft. — Auch dient die Lösung von 1 Th. Cyansilber und 10 weifsem Cyaneisenkalium in 100 Wasser. Dumas.

Verkupferung.

Die Auflösung von Cyankupfer in Cyan-Kalium oder -Natrium giebt im Kreise einer 8paarigen Daniell'schen Batterie Verkupferung, doch erfolgt der Absatz des Kupfers sehr langsam. Ruolz. — Auf ähnliche Weise lässt sich auch *verbleien, verkobalten* und *vernickeln.* Ruolz.

Verzinnung.

Blankes Kupfer oder Messing, in Berührung mit Zinnspänen in einer kochenden Lösung des Zinnoxyds in wässrigem Kali, überzieht sich in wenigen Minuten mit einer blanken, dauerhaften Zinnschicht. R. Böttger. — Auch Bronze lässt sich so verzinnen; bei elektropositiven Metallen dagegen, wie Eisen und Zink, ist der el. Strom einer Batterie erforderlich. Ruolz. — Hieher gehört auch das Verzinnen der messingenen Stecknadeln durch Schichten derselben mit Zinnplatten und Kochen mit einer Weinsteinlösung.

Verzinkung.

Kupfer oder Messing, durch verdünnte Salzsäure blank gemacht, in genauer Berührung mit fein granulirtem Zink unter einer kochenden gesättigten Salmiaklösung oder einer Lösung von Chlorzink, erhalten in einigen Minuten einen spiegelblanken Ueberzug von Zink. — Weinstein statt Salmiak giebt keine Verzinkung. R. Böttger (*Ann. Pharm.* 34, 84; 39, 172). — Mittelst des el. Stroms einer Batterie lässt sich auch Eisendrath, Eisenblech, Gusseisen u. s. w. verzinken, und dadurch vor Rost schützen. Ruolz.

2. Galvanoplastik.

Schon Wach u. A. fanden (S. 349—350), dass sich das Kupfer auf galvanischem Wege unter gewissen Umständen in cohärentem Zustande niederschlagen lasse. Aber Jacobi (*Die Galvanoplastik. Petersburg* 1840; Ausz. *Polytechn. J.* 75, 110), und wie es scheint, gleichzeitig Spencer (*Polytechn. J.* 75, 34; 77, 343) zeigten, dass das Kupfer, in dieser festen Gestalt an leitende Körper niedergeschlagen, sich genau

in alle Vertiefungen ihrer Oberfläche einsenkt, und dann von ihnen getrennt, einen scharfen Abdruck liefert, und erfanden so die Galvanoplastik.

Jakobi's Verfahren besteht in Folgendem:

1. *Apparate.*

A. Bei kleinen Gegenständen bildet der abzuformende Gegenstand selbst (welcher der Kürze wegen *Modell* heifse), der wenigstens oberflächlich ein Leiter sein muss und der in Kupfervitriol-Lösung liegt, den negativen Leiter der galvanischen Kette, während der positive Zink ist, in verdünnte Schwefelsäure, Salmiak, Kochsalz oder Glaubersalz tauchend. Der geeignetste Apparat ist ein länglicher Kasten von Holz (mit Asphalt ausgepicht) oder von Porcellan, durch eine senkrechte Scheidewand von schwach gebranntem unglasirten Thon (oder auch von Lindenholz, welches 1 Stunde lang mit Schwefelsäure-haltendem Wasser ausgekocht wurde) in 2 Abtheilungen geschieden. Die Kupferabtheilung hält in der Hitze gesättigte Kupfervitriollösung und im obern Theile einen dünnen hölzernen Kasten mit durchlöchertem Boden und Seiten, mit gepulvertem Kupfervitriol gefüllt, um die Flüssigkeit immer gesättigt zu erhalten. Die Zinkabtheilung enthält verdünnte Schwefelsäure oder eine Lösung von Salmiak u. s. w. nebst einer Zinkplatte, welche wenigstens bei Anwendung von Schwefelsäure amalgamirt sein muss. Um die Flüssigkeiten, besonders die der Zinkabtheilung, erneuern zu können, hat jede Abtheilung zur Seite unten eine Oeffnung, erst in ein biegsames Rohr von Federharz, dann in ein festes übergehend, welches, aufrecht gehalten, die Höhe des Kastens erreicht, aber hinabgelassen, die Flüssigkeit herauslässt. Das Zink wird mittelst eines Drathes, der unter einer Magnetnadel hergeht, mit dem Modell verbunden, und dieses senkrecht in die Kupferabtheilung gesenkt, mit der zu überkupfernden Fläche der Zinkabtheilung zugekehrt. Die Abweichung der Magnetnadel zeigt die Quantität des Stroms an, auf welche es zum Gelingen der Arbeit sehr ankommt. Ist die Quantität zu grofs, so wird der Kupfervitriol rascher zersetzt, als sich frischer löst, und das sich ans Modell setzende Kupfer zeigt nicht mehr die hellrothe Farbe, die es besitzen muss, sondern es ist schmutzig braunroth und unzusammenhängend, und wenn man jetzt auch die Auflösung sättigt, so wird der folgende Niederschlag doch nicht mehr cohärent, man müsste denn zuvor den braunrothen Niederschlag abschaben, oder durch Salpetersäure entfernen. Sowie daher die Magnetnadel einen zu starken Strom anzeigt, hat man ihn durch Verdünnung der Schwefelsäure, oder durch gröfsere Entfernung der Platten, oder durch Verlängerung und Verdünnung des Schliefsungsdraths zu schwächen. Je gröfser der mit gepulvertem Kupfervitriol gefüllte Kasten, und je mehr man durch Temperaturerhöhung die Lösung des Vitriols befördert, desto stärker darf der Strom sein, desto rascher nimmt die Dicke der Schicht zu; aber das Kupfer wird um so fester, je je langsamer es reducirt wird. — Man kann auch statt obigen Kastens einen Cylinder anwenden, in dessen obern Theil man ein irdnes Gefäfs senkt; die Zinkplatte liegt dann horizontal im untern Gefäfse auf Unterlagen, das Modell im obern, oder umgekehrt; aber diese Einrichtung ist weniger bequem. — Da sich die thönerne Scheidewand immer mehr verstopft, so ist sie bisweilen mit Wasser auszulaugen.

B. Sind gröfsere Gegenstände abzuformen, so ist der Strom, durch ein einfaches Paar der constanten Daniell'schen Batterie erregt, vorzuziehn. Die Einrichtung dieses Apparats ist die (S. 373) beschriebene von Jacobi. Da es schwer hält, grofse Thoncylinder zu erhalten, so kann man mehrere kleinere Apparate verbinden, z. B. 9 Kupfer- oderBlei-Cylinder in einen gemeinschaftlichen Kasten von Blei, der mit Kupfervitriollösung gefüllt ist, senken, in jeden Kupfer-Cylinder einen mit Säure gefüllten Thon- und in diesen einen Zink-Cylinder, und dabei sämmtliche Zinkcylinder mit einem dicken Drath vereinigen und sämmtliche Blei-

oder Kupfer-Cylinder mit einem andern. Die El. dieser beiden Dräthe wird in die Zersetzungszelle übergeführt, welche anfangs mit verdünnter, ein wenig freie Säure haltender, Kupfervitriollösung gefüllt ist. Auf dem Boden der Zelle liegt das Modell horizontal, mit der zu verkupfernden Seite nach oben; bis in die Mitte der Flüssigkeit ist ein hölzerner Rahmen eingelassen, über welchen Leinwand oder Flanell gespannt ist; über dieser Scheidewand befindet sich eine Kupferplatte, oder mehrere Kupferstücke, die sich unmittelbar berühren. Dieses Kupfer steht mit dem Kupfer oder Blei der galvanischen Batterie in Verbindung, während das Modell mittelst eines Drathes mit dem Zink der Batterie zusammenhängt; in demselben Verhältnisse, als sich Kupfer auf das Modell absetzt, löst sich das als Anode dienende Kupfer auf (S. 410). Dabei bedeckt es sich oft mit einem dunkelrothen Pulver, welches, wenn es aufs Modell fiele, das sich hier reducirende Kupfer brüchig machen würde. Dieses wird durch die Leinwand gehindert. Das Modell muſs von dem Kupfer wenigstens $1\frac{1}{2}$ bis 2 Zoll entfernt sein; bei gröſsern Gegenständen 3 bis 4 Zoll. Auch hier ist es nöthig, den Strom auf eine Magnetnadel wirken zu lassen, um seine Quantität beurtheilen zu können. Es lassen sich auch mehrere Zesetzungszellen zugleich in den Kreis bringen, wenn der Daniell'sche Apparat aus mehreren Paaren besteht.

2. *Beschaffenheit des Modells.* Entweder ist es ein Leiter, oder ein Nichtleiter, der mit einer leitenden Substanz fein überzogen ist.

A. Jedes Metall, welches für sich das Kupfer nicht aus der Kupfervitriollösung fällt, ist dienlich; auch Blei, welches für sich nur langsam fällt, was aufhört, sobald es mit Kupfer überzogen ist; Zinn giebt, weil es stärker chemisch wirkt, und sich dabei löst, minder scharfe Abdrücke. Edle Metalle, Kupfer, Lettern-Metall (Blei mit Antimon) und leichtflüssiges Metallgemisch (2 Th. Wismuth, 1 Zinn, 1 Blei) sind vorzüglich anwendbar, Messing dagegen nicht, weil sich das reducirte Kupfer nur schwierig davon ablösen lässt, und dann mit einer Messinghaut bekleidet erscheint. Reducirt man das Kupfer auf eine gravirte Kupferplatte, so lässt es sich gut ablösen, wenn die Züge nicht zu steil gravirt oder gar untergravirt sind, wenn die gravirte Kupferplatte nicht schwammig, poros oder blätterig ist, keine sogenannten Aschenflecke besitzt, und wenn die neu erzeugte Platte die gehörige Dicke hat. In diesem Falle springt die reducirte Platte beinahe von selbst los, nachdem die Ränder abgefeilt sind. Am besten ist es, die zu gravirende Kupferplatte galvanisch darzustellen, indem man an eine bereits geschliffene und polirte Kupferplatte das Kupfer galvanoplastisch möglichst langsam reducirt. Eine solche Platte bedarf keines Schleifens und Polirens mehr, und nachdem sie gravirt ist, lässt sich wegen ihrer Homogeneität das auf dieselbe reducirte Kupfer mit Leichtigkeit ablösen. Da bei gewöhnlichen Kupferplatten die Adhäsion an einigen Stellen so stark ist, dass man die Ablösung nicht ohne Verletzung des Originals vornehmen kann, so ist ein vorheriger, höchst dünner Ueberzug von Fett über die gravirte Platte zu machen. Man übergieſst sie z. B. mit geschmolzener Talgsäure, welche sich nach dem Erkalten völlig ablöst, aber eine Spur Fett (wohl Oelsäure) fein vertheilt auf der Kupferplatte zurücklässt. Auch vorheriges Versilbern oder Vergolden der gravirten Kupferplatte erleichtert die nachherige Ablösung des reducirten Kupfers in hohem Maaſse. Am besten eignet sich hierzu die Vergoldung auf nassem Wege. — Auch getriebene Arbeiten von Kupfer lassen sich als Modelle benutzen, wenn sie nicht unterarbeitet sind. — Druckt man ferner eine gravirte Kupferplatte unter einer Walzenpresse auf eine Bleiplatte ab, so so lässt sich auf diese das Kupfer galvanoplastisch niederschlagen und liefert ganz scharfe, genaue Copieen. — Die Stellen des Metallmodells, welche nicht mit Kupfer bedeckt werden sollen, werden vorher mit Wachs überzogen; eben so der Schlieſsungsdrath, so weit er in die Kupferlösung taucht.

B. Nichtleiter, welche zu Modellen dienen, sind Holz, Gyps, Porcellan, Schwefel, Siegellack, Wachs, Talgsäure [dieses scheint Jacobi unter Stearin zu verstehen]. Der Gyps ist in einem heifsen Gemisch von Talgsäure und Wachs so lange zu tränken, als noch Luftblasen aufsteigen. Die Abgüsse von Talgsäure sind viel schärfer, als die von Gyps. Um diesen Modellen eine leitende Oberfläche zu geben, wird Graphit, mit Wasser zu einem zarten Brei gerieben, mittelst eines Pinsels auf diejenigen Theile des Modells getragen, welche überkupfert werden sollen; nach dem Trocknen wird der überflüssige Graphit mit einem trocknen Pinsel abgerieben. Oder man reibt trocknes Graphitpulver mit einem Pinsel, der mit wenig Oel befeuchtet ist, auf das Modell ein. Da die Graphitschicht nur unvollkommen leitet, so setzt sich das Kupfer vorzugsweise in der Gegend ab, wo der Graphit mit dem Schliessungsdrath zusammenhängt. Daher ist es gut, rings um die zu überkupfernde Fläche einen dünnen Streifen Blei oder Kupfer dicht anzulegen, welcher mit dem Schliefsungsdrath verbunden ist. Auch muss das Metall horizontal liegen. — Wo es nicht auf grofse Malleabilität ankommt, kann man das Anwachsen der Kupferschicht, wenn sie angefangen hat, sich zu bilden, durch Aufstreuen von Kupferfeile, welche innig mit dem reducirten Kupfer verwächst, beschleinigen.

Die Galvanoplastik eignet sich für Kupferstiche, Medaillen, Stereotypplatten, Ornamente, ferner für Tapeten- und Kattundruck u. s. w. Jacobi.

Angaben Anderer.

Apparate und Flüssigkeiten.

Spencer's Apparat: Ein Cylinder von Glas, Holz oder glasirtem Irdenzeug (der unten eine Leiste zum Festhalten des Gypses hat) wird unten $^3/_4$ Zoll hoch mit Gyps verschlossen. Er enthält das Zink mit einer Kochsalzlösung und taucht in die Lösung von Kupfervitriol, welche den zu überkupfernden Körper enthält. Es ist am besten, wenn die zu verkupfernde Oberfläche und die Zinkfläche gleich sind und wenn die der Gypsschicht gröfser ist. Das Zink wird öfters gereinigt; die Salzlösung bisweilen erneuert. Dauert der Procefs längere Zeit, so ist auch die Kupferlösung zu erneuern, weil sonst die frei werdende Schwefelsäure bewirkt, dafs der Kupferabsatz nicht mehr fest ist, sondern ein braunrothes Pulver darstellt, in welchem Falle man das Kupfer durch sehr verdünnte Salpetersäure zu reinigen hat. Zur Bildung einer $^1/_8$ Zoll dicken Schicht sind 8 bis 10 Tage nöthig. Spencer.

Böttger's Apparat: Ein 6 Zoll hoher, oben offener, unten mit einer dünnen Blase zugebundener Cylinder (z. B. ein Lampen-Cylinder) wird in einen etwas weiteren zur Hälfte eingesenkt, und in dieser Stellung durch 3 hakenförmig gebogene geglühte Kupferdräthe erhalten. Im untern Cylinder, $2^1/_2$ bis 3 Zoll von der Blase entfernt, befindet sich ein Ring von nicht geglühtem Kupferdrath. Das Modell wird auf einen Ring von nicht geglühtem Kupferdrath gelegt, welcher sich $2^1/_2$ bis 3 Zoll von der Blase entfernt im untern Cylinder befindet, und in einen Drath ausläuft, welcher zur Seite an dem Cylinder in die Höhe geht, sich in den obern Cylinder bis auf 3 Linien Entfernung von der Thierblase herabsenkt, und hier wieder einen Ring bildet, auf welchen die Zinkplatte zu liegen kommt. Der Kupferdrath im untern Cylinder, mit Ausnahme des Rings, ist mit Siegellack überzogen, um unnöthige Fällung von Kupfer zu verhüten. Der untere Cylinder ist mit kalt gesättigter Kupfervitriollösung (welche nicht rein zu sein braucht und viel Zinkvitriol enthalten darf) gefüllt, und enthält einige Kupfervitriolkrystalle. Der obere Cylinder hält eine etwas amalgamirte dicke Zinkplatte von der Breite des Cylinders nebst einem Gemisch von 1 Th. Vitriolöl und 10 Th. Wasser. Es wird 1 bis 2 Zoll tief in die Vitriollösung hinabgelassen. — Alle 24

Stunden nimmt man den obern Cylinder nebst dem Drath aus dem untern Gefäfs, rührt in diesem die Vitriollösung um, und versieht sie nöthigenfalls mit neuen Krystallen (oder sättigt sie alle 2 Tage siedend mit Kupfervitriol, und seiht sie nach dem Erkalten durch Leinwand), erneuert die Säure und reinigt oder erneuert das Zinkstück. In 8 Tagen erhält man eine 1 bis 2 Linien dicke Platte. R. Böttger (*Ann. Pharm.* 35, 216).

Das Kupfer setzt sich in Jacobi's Apparat A gleichförmiger und reiner an, wenn das Modell steht, als wenn es liegt. Nicht blofs, wenn die Kupfervitriollösung zu schwach wird, setzt sich das Kupfer pulverig ab, sondern auch, wenn die Fläche, auf welche es sich zu setzen hat, zu klein ist im Verhältniss zur Zinkfläche. Man kann 2 bis 3 Modelle zugleich in die Kupferlösung bringen. Bringt man die Copie nach ihrer Trennung vom Modell noch eine kurze Zeit in die Kupferlösung, während das mit der Copie verbundene Zink sich in der Säure befindet, so erhält der Abdruck durch das sich ansetzende Kupfer einen schönen matten Seidenglanz. Solly.

Man hat bei Jacobi's Apparat A den mit dem Zink verbundenen Kupferdrath, so weit er in die Säure taucht, zu amalgamiren, damit sich nicht Wasserstoffgas an ihm entwickle, und dadurch ein Theil der Wirkung verloren gehe. Bolley (*Ann. Pharm.* 37, 206). — Apparat von Boquillon (*J. Pharm.* 27, 216).

Smee (*Phil. Mag. J.* 16, 530) zieht Jacobi's Apparat B der einfachen galvanischen Kette A vor. Er wendet jedoch dabei einen Trogapparat von 2 bis 6 Paaren an. Auf dem Boden der mit Kupfervitriollösung gefüllten Zersetzungszelle läuft ein Drath her, auf welchen man so viele Modelle stellt, wie man will, die man ohne Störung des Processes einzeln herausnehmen und durch andre ersetzen kann. Der + Drath geht in ein grofses Kupferstück über, welches in die Kupferlösung taucht. Aus salpetersaurem Kupferoxyd setzt sich das Kupfer rascher, aber spröder ab, als aus schwefelsaurem. — Für Apparat B erklärt sich auch Jordan (*Phil. Mag. J.* 19, 452).

Um die sich in der Kupfervitriollösung anhäufende freie Schwefelsäure zu neutralisieen, und zugleich zu bewirken, dass die Flüssigkeit mit Kupfervitriol gesättigt bleibe, hängt man in die Lösung mit Kupferoxyd gefüllte Säckchen. — Der Kupferüberzug wird gerade an der Seite am dicksten, welche am weitesten vom Leitungsdrath entfernt ist, das Modell stehe senkrecht oder horizontal, und im ersteren Falle, der Leitungsdrath stehe mit dem obersten oder untersten Theil des Modells in Verbindung. Daher hat man entweder 2 Leitungsdräthe an entgegengesetzten Stellen anzubringen, oder bei einem die Verbindungsstelle von Zeit zu Zeit zu wechseln. — Bisweilen entstehen auf der vom Modell abgekehrten Fläche des galvanischen Kupfers streifenartige Auswüchse, auch bei sehr schwachem Strome. Gerlach (*J. pr. Chem.* 24, 180).

Gravirte Kupferplatten. Eine gravirte Kupferplatte wird sorgfältig mit Olivenöl eingerieben, dann abgeputzt, hierauf in dem (S. 447) beschriebenen Apparat, welcher gröfsere Dimensionen haben muss, und bei welchem die Platte 4 Zoll von der Blase entfernt ist, behandelt. Nach 10 Tagen spannt man die Doppelplatte in den Schraubstock, feilt rings herum die Ränder so weit ab, dafs die Gränzlinie zwischen Originalplatte und Copie sichtbar wird, klemmt vorsichtig die Schneide eines Taschenmessers dazwischen, schiebt in den erhaltenen Spalt eine dünne Hornspatel, und trennt mit dieser allmälig beide Platten völlig. Die so erhaltene Patrize, über ½ Linie dick, wird mit Kalilauge gereinigt, dann mit Olivenöl eingerieben, welches durch sehr weiches Fliefspapier unter Mitanwendung einer Bürste entfernt wird. Hierauf wird die Patrize auf dieselbe Weise dem galvanoplastischen Verfahren unterworfen,

14 Tage lang, und so erhält man eine leicht abzulösende Matrize, der Originalplatte völlig gleich, ganz gleiche Kupferabdrücke liefernd. Dieses gelang Böttger vollständig mit einer 12 Zoll hohen und 9 Zoll breiten Platte. (*Pogg.* 54, 300; auch *J. pr. Chem.* 25, 116.)

Damit sich das reducirte Kupfer von der Originalplatte leicht ablöse, reibt man zuvor in dieselbe gelbes Wachs, mit etwas Terpenthinöl gemischt, warm in die Platte ein, und wischt es, wenn die Platte zu erkalten anfängt, wieder vollständig ab. Nach der Fällung des Kupfers erhitzt man die Rückseite desselben über der Weingeistlampe; es löst sich dann unter Knistern von selbst ab. Dieser Abguss wird dann wieder auf dieselbe Weise mit Wachs u.s.w. behandelt. Spencer.— Max Herz. v. Leuchtenberg reibt geschmolzene Talgsäure in die Platte, und wischt sie wieder mit Leinwand ab.

Da das Einreiben der Platte mit Fett die Züge verwischen kann, so ist die (von Jacobi empfohlene) Versilberung vorzuziehen. Man taucht die Platte 10 Minuten lang in eine Auflösung von Chlorsilber in Kochsalzlösung, und bringt die hierdurch schwach versilberte Platte, bei welcher die Kupferatome der Oberfläche durch Silberatome vertreten sind, in einen ähnlichen Apparat, wie Böttger's. Jedoch kommt die Platte statt auf einen Ring von Kupferdrath, auf ein breites Kupferblech zu liegen, an welches ein schmäleres, aufwärts gehendes gelöthet ist. Durch dieses breite Blech, welches gröfstentheils mit Wachs überzogen ist, nur nicht $1/2$ Zoll im Umkreise der darauf liegenden Platte, wird die Ueberwucherung des Kupfers über den Rand der Originalplatte abgehalten. Der aufsteigende Kupferstreifen wird mit einem Bleistreifen zusammengeschraubt, welcher auf der Zinkplatte liegt, und auf ihr mit Gewicht beschwert ist. Diese Einrichtung erleichtert die Reinigung der Zinkplatte. In 6 bis 8 Tagen ist die Patrize fertig; die Matrize wird ebenso gemacht. Kobell (*Polytechn. J.* 77, 68; *Allg. Zeit.* 1842, Nr. 54, *Beil.*); vgl. Max Herz. v. Leuchtenberg (*J. pr. Chem.* 23, 143).

Man kann mit einer glatten Kupferplatte eine gravirte Copie erhalten, wenn man auf erstere mit dickem Firniss zeichnet, und sie dann mittelst der Batterie überkupfert. Die so erhaltene Copie kann zum Kupferdruck gebraucht werden; doch sind die Vertiefungen schwach, und halten die Schwärze schwer zurück. Smee. — Am besten dient eine Auflösung von Dammarharz in Terpenthinöl, mit Eisenroth, Mineralschwarz und andern Erdfarben gemengt. Sind die Farben aufgetragen, so wird die Platte auf obige Art versilbert, und galvanoplastisch behandelt. Das Kupfer setzt sich auch auf die Farben ab, theils, weil das darunter liegende Kupfer durch sie hindurchwirkt, theils durch allmäligen Anwuchs von der Seite her. Von der so erhaltenen Platte wird wieder eine Patrize gemacht und von dieser Matrizen, so viel man will. Kobell (*Allg. Zeit.* 1842, Nr. 54; *Pogg.* 54, 303).

Will man auf einer Kupferplatte erhabene Züge darstellen, zum Abdrucken geeignet, so überzieht man sie mit einem Wachskitt, gravirt die Züge hinein, lässt auf das blofsgelegte Kupfer Salpetersäure, mit 3 Th. Wasser verdünnt, kurze Zeit wirken (ohne Salpetersäure haftet das sich anlegende Kupfer nicht fest), behandelt die Platte galvanoplastisch, schleift das reducirte Kupfer mit Bimstein glatt, und nimmt den Wachskitt durch Wärme und Terpenthinöl weg. — Oder man gravirt in Blei oder Letternmetall, so dass alle Züge gleich tief, und am Grunde flach sind, und formt hiervon galvanoplastisch eine Kupferplatte ab, welche zum Druck benutzt werden kann. Spencer.

Metallmodelle. Zum Abformen eignet sich am besten ein Gemisch von 8 Th. Wismuth, 8 Blei und 3 Zinn, welches bei 107,5° C. schmilzt (Rose's leichtflüssiges Gemisch erhält beim Erkalten ein grobkörniges Gefüge, und druckt sich daher nicht so scharf ab). Man schmelzt obiges

Gemisch, giefst es in einen völlig trocknen Schachteldeckel von Pappe wenigstens 3 Linien hoch, rührt es mit einem warmen Eisendrath um, bis seine Oberfläche frei von Blasen und Oxyd ist, lässt es bis zur Breiconsistenz erkalten, erwärmt die abzuformende Medaille so weit, dass man sie eben noch halten kann, legt sie schnell auf das Gemisch, und drückt sie mit einem breiten Kork, der an einem Stempel befestigt ist, fest und anhaltend dagegen, bis die Masse ziemlich erkaltet ist. R. Böttger.

Stahl- und Kupfer-Stiche lassen sich mit Rose's leichtflüssigem Metallgemisch abklatschen, welches man, wenn es eben zu erstarren anfängt, mit der Platte unter eine senkrecht wirkende Presse bringt, und unter dieser erkalten lässt. Der auf diesem Gemisch erzeugte Kupferabdruck löst sich leicht ab. — Will man auf die Originalplatte das Kupfer niederschlagen, so muss man sie mit Oel einreiben und wieder sorgfältig abreiben, und dieses mehrmals wiederholen. Marchand (*J. pr. Chem.* 23, 466).

Macht man von silbernen oder goldenen Gegenständen mit leichtflüssigem Metallgemisch Abgüsse, so erhält das hierau reducirte Kupfer eine oberflächliche weifse oder gelbe Färbung. Solly.

Auch das von Spencer vorgeschlagene geschmolzene Blei formt gut ab, aber bei der Hitze, die es zum Schmelzen braucht, oxydiren und verziehen sich die Normalplatten, wenn sie dünner sind. Böttger.

Auch kann man über die gravirte Kupferplatte eine Bleiplatte legen, welche völlig blank sein muss, und dem Druck einer sehr kräftigen Presse aussetzen. Bei Medaillen, welche man auf beiden Seiten mit einer Bleiplatte umgibt, reicht eine Schraubenpresse hin. Selbst Holzschnitte lassen sich in Blei abdrücken. Hierzu dient nur das gewalzte Blei, nicht das festere gegossene. Die Abdrücke sind sehr scharf. Hat sich das Kupfer darauf reducirt, so reicht ebenfalls Erhitzen der Rückseite des Kupfers über der Weingeistflamme hin, um es (wegen verschieden starker Ausdehnung der beiden Metalle) in einigen Secunden zum Abfallen zu bringen. Spencer.

Böttger legt auf die Medaille Schnupftabaksblei, durch Kalilauge vom Fett befreit, umgibt das Ganze mit gut durchgefeuchteter Pappe, und lässt den Druck eines Schraubstockes, einer Presse oder eines schweren Hammers einwirken. Die Bleiplatte wird, um ihr Verbiegen zu verhüten, an 3 Stellen mit Wachs auf eine dickere Bleiplatte geklebt, dann dem galvanoplastischen Verfahren unterworfen. Die Ablösung erfolgt leicht.

Nichtleitende Modelle. Talgsäure, Wallrath, Wachs, Kolophonium, oder Hausenblasenleim u. s. w. dienen bei Siegeln und Gemmen, die keine hohe Temperatur aushalten. Man reibt den feingeschlämmten Graphit mit Baumwolle ein, oder trägt ihn mit dem Pinsel auf; doch ist der Abdruck nie so genau, wie bei Anwendung des Metallgemisches. Böttger.

Um Gypsabgüssen, Pasten, Thonwaaren, Holzschnitten u. s. w. eine leitende Oberfläche zu ertheilen, befeuchtet sie Spencer (*Pogg.* 51, 376) mit Silberlösung, und setzt sie unter einer Glasglocke den Dämpfen einer Auflösung des Phosphors in Weingeist, Aether oder Terpenthinöl, die im Uhrglase in warmen Sand gesetzt wird, aus. Die Reduction erfolgt in 2 Minuten. Auch kann man solche porose Gegenstände mit Goldlösung befeuchten, und das Gold durch schwefligsaures Gas reduciren. Spencer. — Da die Reduction des Silbers auf diese Weise langsam und ungleichförmig erfolgt, so empfiehlt Böttger (*Ann. Pharm.* 39, 180) einige Gran Phosphor mit Weingeist und etwas Kali zu erhitzen, und das sich hierbei entwickelnde unentzündliche Phosphorwasserstoffgas in den Raum zu leiten, welcher den mit Silberlösung getränkten, noch etwas feuchten Gypsabguss enthält. Die Reduction erfolgt augenblicklich. — Elsner (*J. pr. Chem.* 22, 346) macht den fein gepulverten Gyps, statt mit Wasser, mit filtrirter saurer Molke an; der erhaltene Abguss, nach dem

Trocknen mit Silberlösung überstrichen, und dem Sonnenlichte ausgesetzt, färbt sich durch reducirtes Silber braun, und das Kupfer lagert sich jetzt gut auf ihm ab.

Um Abgüsse von Figuren zu erhalten, überzieht man die aus Talgsäure bestehende Figur mit Graphit, überkupfert sie in JACOBI's Apparat B, schmelzt die Talgsäure heraus, hängt in die Höhlung eine Blase, welche das Zink mit verdünnter Schwefelsäure hält, füllt den übrigen Raum mit Kupfervitriollösung, und verbindet das Zink mit der Kupferform. Nach einigen Tagen lässt sich die äufsere Form von dem innern, zweiten Abguss ablösen. MAX HERZOG V. LEUCHTENBERG (*J. pr. Chem.* 23, 146).

Da das galvanoplastisch erhaltene Kupfer an der Luft gern anläuft, theils gelb, theils lebhaft roth, so empfiehlt SOLLY, es bis zum Glühen zu erhitzen, wodurch es eine gleichförmige und dauerhafte graue Farbe, und, wenn man es langsam abkühlen lässt, vollkommene Ductilität erhält. — Das galvanisch gefällte Kupfer bricht beim Biegen unter demselben Winkel, wie gegossenes; wird es aber geglüht und langsam abgekühlt, so ist es so biegsam, wie Kupferblech. SPENCER. — Das galvanische Kupfer ist sehr hart und spröde, auch wenn es durch den schwächsten el. Strom erhalten wurde. Durch das Ausglühen wird es zwar vollkommen geschmeidig und weich, aber beträchtlich ausgedehnt, so dass ein galvanischer Kupferstreifen von $5\frac{1}{2}$ Zoll Länge nach dem Glühen und Abkühlen um $\frac{1}{4}$ Zoll verlängert ist, also um $\frac{1}{22}$. Daher darf die Copie einer gravirten Kupferplatte nicht geglüht werden, um so mehr, als, wenn die Ausdehnung ungleich wäre, ein Zerrbild entstehen würde, und weil die gröfsere Weichheit nur eine geringere Zahl von Abdrücken zulässt. Aber eine Erhitzung nur bis zur Temperatur des schmelzenden Zinkes (ungefähr 227°) ist dienlich, um der Platte ihre Sprödigkeit so weit zu nehmen, dass sie nicht unter der Presse zerbricht. GERLACH.

Um von einem nach DAGUERRE (S. 170) erzeugten Lichtbild galvanoplastische Abdrücke und auch Kupferstiche zu erhalten, verfährt man folgendermafsen. Die Platte mit dem Lichtbilde wird auf der Rückseite und an den Kanten mit Schellackfirnifs überzogen, bis auf eine Stelle an der Kante, welche nachher vom Leitungsdrath berührt wird. Eben so verfährt man mit einer gleich grofsen Platinplatte, welche nach SMEE's Weise (371, unten) mit pulverigem Platin überzogen ist, damit sich das Wasserstoffgas leichter entwickle, und nicht in grofsen Blasen anhäufe, welche die galvanische Wirkung auf die gegenüberliegende Stelle des Lichtbildes schwächen würden. Beide Platten werden parallel 0,2 Zoll von einander entfernt in 2 Fugen eines hölzernen Rahmens geschoben, und mit diesem senkrecht in ein Gemisch von 2 Maafs Salzsäure und 1 M. Wasser (von 1,1 spec. Gew.) getaucht. Der el. Strom, den man auf diese beiden Platten, von welchen das Lichtbild als Anode, die Platinplatte als Kathode zu dienen hat, einwirken lässt, wird durch ein Element der Grove'schen Batterie, Zink, verdünnte Schwefelsäure, conc. Salpetersäure, Platin (S. 374) hervorgebracht. Die Zink- und die Platin-Platte desselben muss dieselbe Gröfse haben, wie die Lichtbildplatte. Die el. Verbindung wird durch 2 Platindräthe hergestellt. Während man den von der Platinplatte der Erregungszelle ausgehenden Platindrath an die von Schellackfirniss freie Stelle des Lichtbildes drückt, und zugleich den von der Zinkplatte ausgehenden Drath an die freie Stelle der Platinplatte in der Zersetzungszelle, zählt ein Gehilfe die Zeit. Die Wirkung ist in 25 bis 30 Secunden vollständig erreicht (bei andern galvanischen Apparaten würde diese Zeit eine andere sein); daher zieht man den Rahmen nach 25 Secunden heraus, wäscht die Platte mit reinem Wasser, und setzt sie, falls die Wirkung noch nicht völlig eingetreten sein sollte, noch einige Secunden dem el. Strom aus. Man legt die gewaschene Platte in einen flachen Kasten, welcher sehr verdünntes Ammoniak enthält, die Zeichnung, welche braun erscheint, nach oben,

und reibt diese mit weicher Baumwolle so lange sanft, bis aller Niederschlag gelöst ist, worauf man die Platte sogleich herausnimmt, abwäscht und trocknet.

Eine so behandelte Platte eignet sich am besten, um eine beliebige Menge galvanoplastischer Abgüsse von ihr zu erhalten, die höchst genau ausfallen. Weniger eignet sie sich zum Kupferdruck; denn, wenn man so gelinde mit Salzsäure ätzt, dass auch die feinen Züge nicht verwischt werden, so bleibt die Druckerschwärze nicht gut in ihnen, und und man erhält unvollkommene Kupferstiche; und wenn die Salzsäure stärker gewirkt hat, so haftet zwar die Schwärze gut, aber die zarteren Züge des Lichtbildes sind verwischt. — Man kann zwar auch ein Lichtbild, ohne es zuvor der Wirkung der Salzsäure im elektr. Strom ausgesetzt zu haben, unmittelbar galvanoplastisch behandeln; man erhält aber nur einen einzigen sehr schwachen Abdruck, und durch diesen ist das Original zerstört. GROVE. (*Phil. Mag. J.* 19, 247; 20, 24, auch *J. pr. Chem.* 25, 291).

Theorie des Galvanismus.

1. GALVANI machte 1790 die Entdeckung, dass entblöfste Muskeln lebender Thiere bei der Berührung mit verschiedenen Metallen Zuckungen geben, und suchte diese Erscheinung durch die Annahme einer besondern thierischen Elektr. zu erklären. VOLTA erklärte die Erscheinung aus der gewöhnlichen Elektricität, die sich bei der Berührung heterogener Metalle entwickele, was er 1796 durch seine *Fundamentalversuche* zu beweisen suchte, und entdeckte 1800 die nach ihm benannte Säule, einen Apparat, welchem die Chemie bald die wichtigsten Fortschritte zu verdanken hatte. Nach VOLTA's *Contacttheorie* entsteht der Galvanismus oder die galvanische El. nicht in Folge chemischer Veränderungen, wie es hier (S. 289 bis 379) angenommen wurde, sondern blofs in Folge der Berührung heterogener leitender Körper. Sonach tritt nach dieser Ansicht an die Stelle der *chemischen El.* die *Contact-* oder *Berührnngs-El.* Folgendes sind die Hauptsätze von VOLTA's Theorie:

Wenn sich 2 heterogene Leiter, z. B. Zink und Kupfer, berühren, so geht eine höchst geringe Menge + El. aus dem Kupfer ins Zink und eben so viel — El. aus dem Zink ins Kupfer, bis eine gewisse immer sehr kleine, el. Spannung eingetreten ist. Auch in Berührung mit Blei nimmt das Zink + El. auf und das Blei —, jedoch nur bis zu einer schwächern Spannung. Dagegen nimmt das Blei in Berührung mit Kupfer + El. auf und das Kupfer — El., aber auch hier ist die Spannung geringer als bei Zink und Kupfer. Diesem gemäfs lässt sich eine *el. Reihe* oder *Spannungsreihe* der Leiter aufstellen, nach VOLTA folgende: Zink, Blei, Zinn, Antimon, Messing, Kupfer, Platin, Silber, Gold, Kohle, Graphit, Braunstein (diese Reihe hat später verschiedene Abänderungen erhalten). Zink nimmt in Berührung mit allen übrigen hier genannten Leitern + El. auf, und ist also von allen der elektropositivste; Braunstein, der mit allen übrigen Metallen — El. aufnimmt, ist der elektronegativste; die übrigen Leiter zeigen sich elektropositiv gegen alle nach ihnen und elektronegativ gegen alle vor ihnen genannten Leiter, aber die el. Spannung von 2 Metallen ist um so gröfser, je entfernter sie in der el. Reihe von einander stehen. — Ferner erregt nach VOLTA ein guter Leiter mit einer wässrigen Flüssigkeit El., und zwar nimmt hierbei das Metall — El. auf, die Flüssigkeit + El. — Sind 2 Metalle, wie Zink und Kupfer, unter einander und mit einer wässrigen Flüssigkeit in Berührung, so gleicht sich die im Zink angehäufte + El. durch die Flüssigkeit hindurch mit der — El. im Kupfer aus; hierauf geht wiederum + El. aus dem Kupfer ins Zink und — El. aus dem Zink ins Kupfer über; auch diese treten durch die Flüssigkeit wieder zusammen und so entsteht ein anhaltender Strom der + El. vom Kupfer zum Zink, vom Zink zur Flüssigkeit und von dieser zum Kupfer. Die Zersetzungen, welche hierbei die Flüssigkeit erleidet, sind

nicht die Ursache des el. Stroms, wie (S. 301—305) angenommen wurde, sondern die Folge.

Diese Contacttheorie, welcher noch jetzt Viele der ausgezeichnetsten Physiker zugethan sind, gründet sich vorzüglich auf Volta's Fundamentalversuche, welche darthun sollen, dass bei der Berührung von 2 Metallen auch bei Abwesenheit einer chemisch wirkenden Flüssigkeit eine el. Spannung auftritt. Aber wenn man auch wenigstens die meisten derselben als richtig annimmt, so gestatten sie doch eine andere Deutung, der Ansicht gemäfs, dass chemische Wirkung die Ursache der erzeugten elektrischen Spannung ist. Einige Beispiele mögen dieses zeigen. Es ist vorauszuschicken, dass zu diesen Versuchen ein Goldblatt- oder Strohhalm-Elektrometer angewandt wird, mit einem Condensator versehen; die untere Platte desselben ist aufs Elektrometer geschraubt, die obere lässt sich mittelst eines isolirenden Handgriffs abheben; die sich berührenden Flächen der 2 Condensatorplatten sind sehr glatt geschliffen und mit einer dünnen Schicht Firniss bedeckt.

Vers. 1. Beide Condensatorplatten bestehen aus Zink. Mit einer in der Hand gehaltenen Kupferplatte berührt man die untere Zinkplatte. Entfernt man hierauf die Kupferplatte und hebt dann die obere Condensatorplatte ab, so zeigt das Elektrometer + El. in der untern Zinkplatte an; also hat diese vom Kupfer, welches sie berührte, + El. aufgenommen. [Die oxydirende Wirkung der Luft und der darin enthaltenen Feuchtigkeit macht in beiden Zinkplatten — El. frei; diese — El. wird aus der untern Zinkplatte durch die Kupferplatte abgeleitet, sammelt sich in der oberen in um so gröfserer Spannung an, und veranlasst Zuströmen von + El. aus der Hand durchs Kupfer in die untere Platte.]

Vers. 2. Beide Condensatorplatten bestehen aus Kupfer; die untere wird mit einer Zinkplatte berührt, die man in der Hand hält; entfernt man hierauf die Zinkplatte, und hebt den Condensatordeckel ab, so zeigt das Elektrometer — El. an. Also ist — El. aus dem Zink ins Kupfer übergeströmt. [Im Zink, welches mit der Feuchtigkeit der Hand und der Luft in Berührung ist, sammelt sich — El., von welcher, da die Hand ein unvollkommener Leiter ist, in die untere Kupferplatte übergeht, und hier vermöge der condensirenden Wirkung des Deckels in gröfserer Menge angehäuft wird, die sich beim Abheben des Deckels zu erkennen gibt.]

Vers. 3. Die Condensatorplatten bestehen aus Kupfer. Es ist eine Zinkplatte an eine Kupferplatte gelöthet, und man berührt die untere Condensatorplatte mit der Kupferplatte, während man die Zinkplatte in der Hand hält. Nach der Trennung der Kupferplatte und des Deckels zeigt sich in der untern Platte — El. [Dieselbe Erklärung, wie bei Vers. 2.]

Vers. 4. Dieselben Vorrichtungen, wie bei Vers. 3. Man hält die Kupferplatte in der Hand, und berührt mit der Zinkplatte die untere Condensatorplatte nicht unmittelbar, sondern bringt zwischen beide ein Stückchen feuchtes Papier. Nach Entfernung der Zinkplatte und des Deckels zeigt das Elektrometer + El. [Beim Einwirken der Feuchtigkeit im Papier aufs Zink sammelt sich in diesem — El., in der Feuchtigkeit + El., die sich dann der untern Condensatorplatte mittheilt.]

Die Oxydation des Zinks und anderer Metalle an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur geht aus ihrem Anlaufen hervor; selbst Gold und Platin laufen ein wenig an. Eine höchst geringe Oxydation ist hinreichend, um deutlich El. zu erzeugen. (Dieses zeigt auch Faraday's Versuch S. 332, oben.) Auch braucht man zum Laden des Condensators immer einige Zeit, der Uebertritt der El. ist nicht augenblicklich. Eine dünne Schicht Firniss schützt das Zink nicht völlig, lässt Luft hindurch; aber je dicker die Schicht, desto mehr hört die Erscheinung von El. bei dem Fundamentalversuche auf, zuletzt völlig. Delarive. — Hiergegen bemerkt Fechner, dass auch stark überfirnisste Zinkplatten, an welche Messing oder Platin gelöthet ist, dieselbe El. geben; dass man auch El. erhalte mit Gold und Graphit, und mit Silber und Gold, nur nicht mit Gold und Platin, weil sich diese 2 Metalle in der el. Reihe zu nahe stehen.

Die el. Reihe der Metalle entspricht im Ganzen ihrer verschieden grofsen Affinität gegen Sauerstoff und verwandte Stoffe.

Sie ist je nach der Natur der Flüssigkeit verschieden (vgl. S. 310, 311, 312, 320, 321, 322, 330 u. 331), und zwar zeigt sich immer dasjenige Metall als das positivere, welches sich vorzugsweise des elektronegativen Bestandtheils (Sauerstoff, Schwefel u. s. w.) der gegebenen Flüssigkeit bemächtigt, und die bisweilen vorkommende Umkehrung des Stroms fällt genau damit zusammen, dass jetzt das andere Metall den Sauerstoff u. s. w. der Flüssigkeit vorzugsweise entzieht. Somit ergibt sich die Erklärung dieser Erscheinungen nach der chemischen Ansicht von selbst; nach der Contacttheorie ist man zu der Annahme genöthigt, dass die verschiedenen Flüssigkeiten mit den verschiedenen Metallen höchst verschiedene, oft sehr grofse Spannungen hervorbringen, welche häufig die el. Spannung zwischen den beiden Metallen übertreffen, und somit dem Strom eine ungewöhnliche Richtung geben, aber der Grund hiervon liegt nicht vor Augen.

In allen Fällen, wo keine chemische Wirkung eintritt, zeigt sich auch kein Strom, oder ein sehr schwacher, zum Theil bestreitbar, der, wie Delarive und Faraday zeigten, von einer Spur Unreinigkeit in der Flüssigkeit oder den Metallen um so füglicher abgeleitet werden kann, als dem Galvanometer ein aufserordentlicher Grad von Empfindlichkeit ertheilt worden ist. Warum gibt Gold mit Platin in Salpetersäure keinen Strom, wiewohl die Salpetersäure gut leitet, und warum bewirkt dann 1 Tropfen Salzsäure dazu einen starken Strom, wobei das Gold positiv ist? Eben so gibt Platin mit Rhodium keinen Strom, wird aber bei Salzsäurezusatz positiv; Palladium giebt mit Platin in Salzsäure keinen Strom, wird aber bei Zusatz von Salpetersäure positiv, u. s. w. Delarive. Eben so gibt Eisen mit Platin in Schwefelkalium keinen Strom, weil keines dieser Metalle Schwefel entzieht, aber alle Metalle, welche dieses thun, geben einen Strom (S. 329). — Blei ist in Schwefelkalium gegen Platin anfangs positiv; aber nach 2 Minuten hört aller Strom auf, weil das Blei vom Schwefelblei bedeckt wird, welches zwar den schwächsten Strom gut leitet, aber den Zutritt der Flüssigkeit zum Blei hindert Faraday. Immer das Metall, welches Sauerstoff oder Chlor aufnimmt, wird positiv, und wenn die Flüssigkeit von der Art ist, dass keines der beiden Metalle dergleichen Stoffe ihr zu entziehen vermag, so erfolgt kein Strom, sie möge auch noch so gut leiten — Es ist auffallend, dass immer in solchen Fällen kein Strom erfolgt, wo keine chemische Wirkung stattfindet. Nach der Contacttheorie müssen sich dann jedesmal die el. Spannungen zwischen Metall a und Metall b, zwischen Flüssigkeit und Metall a, und zwischen Flüssigkeit und Metall b genau das Gleichgewicht halten. So muss die Theorie bei jedem Fall besonders gemodelt werden, sie kann nichts voraussehen. Faraday.

Nie gibt eine Kette von 3 festen Leitern z. B. Platin, Zink mit Bleihyperoxyd (oder einem unvollkommen leitendem Stein) einen Strom, Faraday; die Gegenwart einer zersetzbaren Flüssigkeit, deren Atome der Durcheinanderschiebung fähig sind, scheint erforderlich.

Der Haupteinwurf gegen die Contacttheorie liegt jedoch in dem Widersinnigen, das sie in sich schliefst. Es ist mit Faraday nicht wohl einzusehen, warum die unbekannte Kraft, welche bewirkt, dass sich im Zink + El. und im Kupfer — El. ansammelt, diese Ell. nicht in den Metallen zurückhält, sondern ihnen gestattet, sich durch die schlechter leitende Flüssigkeit fortwährend wieder zu vereinigen, so dass ein anhaltender Strom entsteht. Es deutet dieses wieder darauf hin, dass die Zersetzung der Flüssigkeit das Ursächliche ist. Wer sie jedoch nicht als das Primäre, den Strom Veranlassende ansieht, muss, wie schon Faraday zeigte, ein *Perpetuum mobile* für möglich halten. Es bedarf hierzu nur zweier Metalle, und einer Flüssigkeit, deren Bestandtheile keine Verbindungen mit den

Metallen eingehen Der in sich selbst zurückkehrende Strom, den sie fortwährend erregen, kann vermittelst elektromagnetischer Vorrichtungen Bewegungen bewirken, ohne durch diesen Kraftaufwand geschwächt und endlich vernichtet zu werden, und zersetzt vielleicht zu gleicher Zeit die Flüssigkeit, z. B. Wasser; damit dieses keiner Erneuerung bedürfe, lasse man das aufsteigende Knallgas in ein Gefäfs mit Platinschwamm treten, in welchem es sich wieder zu Wasser vereinigt und als solches zu den Metallen zurückfliefst. So ist das *Perpetuum mobile* fertig.

Eine Thätigkeit ruft die andere hervor; die Reibungs-El. entsteht in Folge mechanischer Bewegung; die Thermo-El. hängt mit der Bewegung der Wärme zusammen, aber die Contact-El. entsteht aus Nichts, ist eine Schöpfung von Kraft. FARADAY.

Möge immerhin dereinst genügender bewiesen werden, dass bei der Berührung 2 heterogener Leiter eine el. Spannung eintritt, und möge die Contacttheorie *in so weit* Recht behalten. Aber einen *anhaltenden* galvanischen Strom erregt der ruhige Contact nimmermehr; ein solcher kann nur durch eine *anhaltende* chemische Wirkung bewirkt werden. — Die Contacttheorie wendet ein, dass oft bei starker chemischer Wirkung nur schwache Ströme entstehen. Dieses erklärt die chemische Theorie durch Unterscheidung der galvanisch chemischen und rein chemischen Wirkung, von welchen blofs die erstere einen Strom erregt. Die Contacttheorie erklärt diese Unterscheidung für eine unbewiesene Nothhypothese. Aber nach der chemischen Theorie liegt diese Unterscheidung klar vor Augen, denn so viel Wasserstoffgas sich am Kupfer entwickelt, so viel beträgt die galvanisch chemische Wirkung, und so viel am reinen Zink, die rein chemische.

Häufig wird den Anhängern der chemischen Theorie der Vorwurf gemacht, dass sie die Contacttheorie nicht genugsam kennen. Dürfte man nicht umgekehrt behaupten, dass viele Anhänger der Contacttheorie es noch nicht für der Mühe werth gehalten haben, sich in die chemische Theorie hineinzudenken? Nur so lässt es sich erklären, dass sie so oft Thatsachen anführen, die nach ihrer Meinung die chemische Theorie über den Haufen werfen sollen, während sie derselben ganz gemäfs sind. Wie auch ehedem vorzüglich deutsche Physiker die alte phlogistische Lehre aus zu grofser Anhänglichkeit durch die geistreichsten Erklärungen zu halten suchten, ohne die neue antiphlogistische genugsam zu würdigen.

2. NOBILI sucht die galvanische El. auf Thermo-El. zurückzuführen, sofern bei der chemischen Wirkung die Metalle ungleich erhitzt werden. Diese, besonders von BECQUEREL bestrittene, Ansicht ist nicht wohl durchzuführen.

3. FABRONI (*Gilb.* 4, 430; 6, 469) und PARROT erklärten sich zuerst gegen VOLTA für die chemische Theorie. Aber unter Denjenigen, welche derselben anhängen, herrschen mannigfache Ansichten. H. DAVY nimmt neben der chemischen El. auch Contact-El. an. Andere erklären die galvanischen Erscheinungen blofs aus den chemischen Wirkungen. Von diesen nimmt ein Theil die Existenz einer oder zweier unwägbaren Substanzen, der elektrischen Fluida an. Es gehört hierher BECQUEREL's, so wie die in diesem Werke vorgelegte Theorie, welche am meisten mit den Ansichten von GROTTHUSS übereinstimmt. — Der andere läugnet das Dasein einer el. Materie. Für diese Ansicht hat sich GRAHAM am bestimtesten ausgesprochen. Durch die chemische Wirkung wird hiernach ein besonderer polarer Zustand der Atome eines Körpers hervorgerufen, der sich durch ihn fortpflanzt und die el. Erscheinungen zuwege bringt. Das Ausführlichere s. in GRAHAM's *Lehrb. d. Chem.* 1, 366. Auch DELARIVE und FARADAY scheinen sich zu dieser Ansicht hinzuneigen. DELARIVE (*Pogg.* 37, 225) betrachtet Affinität und El. als verschiedene Formen derselben Kraft, die wahrscheinlich darin besteht, dass

jedes Atom die Eigenschaft hat, den Aether in gewisse Schwingungen zu versetzen. Uebrigens nähern sich viele seiner Erklärungsweisen der galvanischen Erscheinungen den in vorliegendem Werke enthaltenen. Ebenso ist nach FARADAY der el. Strom nur eine andere Form der Affinität, und die Kraft, welche man Elektricität und Affinität nennt, sind Eins und Dasselbe.

Anmerkung über den Magnetismus.

Erfahrungen, welche beweisen sollen, dass dem Magnetismus nicht aller Einfluss auf Krystallisation und chemische Verbindung und Trennung abzusprechen ist, welche aber noch sehr der Bestätigung bedürfen, haben beschrieben: ARNIM (*Gilb.* 3, 59; 5, 394; 8 279); LÜDICKE (*Gilb.* 9, 375; 11, 117; 68, 76); MASCMANN u. HANSTEEN (*Gilb.* 70, 234); MURRAY (*Phil. Mag.* 18, 383; auch *Schw.* 34, 133; — *Ann. Phil.* 19, 120); SCHWEIGGER und DÖBEREINER (*Schw.* 44, 84); READE (*Ann. Chim. Phys.* 38, 196, auch *Kastn. Arch.* 15, 335), und ZANTEDESCHI (*Bibl. univ.* 43, 22).

Entgegengesetzte Resultate dagegen, welche zu beweisen scheinen, dass der Magnetismus keineswegs einen solchen Einfluss ausübt, erhielten: STEINHÖFER (*Gilb.* 14, 124); ERMAN (*Gilb.* 26, 139); G. BISCHOF (in s. *Lehrb. d. reinen Chem.* 1, 66); KASTNER (*Kastn. Arch.* 6, 448); B. M. (*Ann. Phil.* 19, 39); CATULLO u. FUSINIERI (*Brugn. Giorn.* 15, 198); WETZLAR (*Schw.* 56, 218); SCHWEINSBERG (*Mag. Pharm.* 31, 17 u. 144); BROOKE (*Ed. Phil. J.* 13, 8); DULK (*Kastn. Arch.* 7, 457) und ERDMANN (*Schw.* 56, 24).

ZWEITER ABSCNITT.

Chemie der wägbaren Stoffe.

Die Zahl der bis jetzt bekannten unzerlegten wägbaren Stoffe beträgt 55. Diese lassen sich in Nichtmetalle, Ametalle oder Metalloide und in Metalle scheiden:

12 Nichtmetalle: Sauerstoff, Fluor, Chlor, Brom, Iod, Selen, Schwefel, Phosphor, Boron, Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff.

43 Metalle: Kalium, Natrium, Lithium, Baryum, Strontium, Calcium, Magnium, Lanthan, Cerium, Yttrium, Glycium, Alumium, Thorium, Zirkonium, Silicium, — Titan, Tantal,

Scheel, Molybdän, Vanad, Chrom, Uran, Mangan, Arsen, Antimon, Tellur, Wismuth, Zink, Kadmium, Zinn, Blei, Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer, Quecksilber, Silber, Gold, Platin, Palladium, Rhodium, Iridium und Osmium.

Metalle und Nichtmetalle lassen sich nicht mit Sicherheit trennen; das Silicium wird zum Theil zu den Nichtmetallen und das Iod und Selen zu den Metallen gezählt.

Die einfachen Stoffe können auch je nach ihren physischen und chemischen Verhältnissen in Gruppen vereinigt, und diese wieder nach ihren Aehnlichkeiten zusammengestellt werden. Ein unvollkommener Versuch dieser Art ist der folgende; blofs wenn man die Elemente nicht auf einer Fläche, sondern in einem Körpernetze zusammenstellt, wird eine genügende Anordnung gelingen.

O	N	H
F Cl Br J		L Na K
S Se Te		Mg Ca Sr Ba
P As Sb		G Y Ce La
C B Si		Zr Th Al
Ti Ta W		Sn Cd Zn
Mo V Cr	U Mn Co Ni Fe	
	Bi Pb Ag Hg Cu	
	Os Ir R Pt Pd Au	

Die in einer Reihe neben einander stehenden Elemente haben gewisse Aehnlichkeiten. Sauerstoff, Wasserstoff und Stickstoff stehen einzeln; ihnen analoge Elemente sind nicht bekannt. Links stehen die Gruppen der mehr elektronegativen, rechts die der mehr elektropositiven Elemente.

Die genannten Elemente bilden mit einander 2 Arten von Verbindungen, die *unorganischen* und die *organischen.* Alle Elemente sind fähig, unorganische Verbindungen einzugehen, aber nur wenige, besonders der Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff, bilden auch organische. Erstere Verbindungen erzeugen sich auch in der sogenannten leblosen Natur, und lassen sich durch Kunst aus unorganischen Materialien erhalten. Die organischen Verbindungen dagegen entstehen fast blofs in den Pflanzen und Thieren; die Kunst kann zwar die eine organische Verbindung in eine andere umwandeln, aber nur sehr wenige aus unorganischen Materialien erzeugen.

Kochsalz, Salpeter, Glas, Messing u. s. w. sind unorganische, Zucker, Weingeist, Fette, Harze, Leim sind organische Verbindungen. — Die genauere Unterscheidung beider Classen s. in der Einleitung zur organischen Chemie.

ERSTE ABTHEILUNG.

Chemie der unorganischen Verbindungen,

oder

unorganische Chemie.

Die unorganischen Verbindungen sind:

I. Verbindungen der ersten Ordnung,

d. h. Verbindungen 2 einfacher Stoffe. Diese lassen sich eintheilen:

1) Je nach der relativen Zahl der Atome.

A. Es ist 1 At. des einen Stoffes mit 1 At. des anderen verbunden, z. B. HO, CO, HCl, KO, NaS u. s. w.

B. 1 At. mit 2 At., z. B. HO^2, CO^2, SO^2, PbO^2, KS^2.

C. 1 At. mit 3 At., z. B. BO^3, PO^3, SO^3, CrO^3, PCl^3, NH^3, $SbCl^3$.

D. 1 At. mit 4 At., z. B. NO^4, ClO^4, NH^4, OsO^4.

E. 1 At. mit 5 At., z. B. PO^5, ClO^5, SbO^5, PCl^5, $SbCl^5$.

F. 1 At. mit 7 At., z. B. JO^7, ClO^7.

G. 2 At. mit 3 At., z. B. Fe^2O^3, Cr^2O^3.

H. 2 At. mit 5 At., z. B. S^2O^5.

I. 2 At. mit 7 At., z. B. Mn^2O^7.

K. 3 At. mit 4 At., z. B. Fe^3O^4, Mn^3O^4, Pb^3O^4.

L. 3 At. mit 5 At., z. B. S^3O^5.

Es kommen noch einige complicirtere Verhältnisse vor, z. B. Fe^7S^8, Fe^8O^9; es frägt sich jedoch, ob nicht jede unorganische Verbindung, in welcher von jedem der beiden Elemente mehr als 1 At. vorhanden ist, als eine Verbindung der zweiten Ordnung zu betrachten ist. So kann man S^2O^5 auch ausdrücken durch $SO^2 + SO^3$; S^3O^5 durch $2SO + SO^3$ u. s. w.; nur bei Mn^2O^7 geht eine solche Aenderung der Formel nicht an, so lange keine höhere Oxydationsstufe bekannt ist.

2) Je nach ihrem elektronegativeren Bestandtheil.

Verbindungen des Sauerstoffs. — a. Mit Nichtmetallen, z. B. HO, HO^2, CO, CO^2, PO^3, PO^5, SO^2, SO^3 u. s. w. — b. Mit Metallen, z. B. KO, KO^3, TiO^2, Cr^2O^3, CrO^3, AsO^3, AsO^5, PbO.

Verbindungen des Fluors. — a. Mit Nichtmetallen, z. B. HF, BF^3. — b. Mit Metallen: Fluormetalle, z. B. CaF, SiF^2.

Verbindungen des Chlors. — a. Mit Nichtmetallen, z. B. HCl, PCl^3, PCl^5, S^2Cl. — b. Mit Metallen: Chlormetalle, z. B. NaCl, Fe^2Cl^3, $SnCl^2$.

Verbindungen des Broms und Iods entsprechen denen des Chlors.

Verbindungen des Selens. — a. Mit Nichtmetallen, z. B. PSe, SSe. — b. Mit Metallen: Selenmetalle, z. B. KSe, $PbSe$.

Verbindungen des Schwefels. — a. Mit Nichtmetallen, z. B. HS, HS^5, CS^2, PS. — b. Mit Metallen: Schwefelmetalle, z. B. KS, FeS, AsS^3, AsS^5.

Verbindungen des Phosphors und Kohlenstoffes mit Metallen: Phosphormetalle, Kohlenstoffmetalle.

Verbindungen des Stickstoffs mit Wasserstoff, z. B. NH^3, und mit Metallen.

Verbindungen eines elektronegativeren Metalls mit einem elektropositiveren: Einfache Legirungen, z. B. Arsenmetalle, Tellurmetalle, Antimonmetalle u. s. w.

3) Je nach ihrem elektropositiveren Bestandtheil.

Kaliumverbindungen, z. B. KO, KO^3, KF, KCl, KBr, KJ, KSe, KS, KS^2, KS^3, KS^4, KS^5, K^3P. Aehnlich verhält es sich mit den übrigen Metallen.

Wasserstoffverbindungen, z. B. HO, HO^2, H^3P, HS, HS^5, HSe, HJ, HBr, HCl, HF, H^3N, H^3As, HTe. Diese Gruppe vereinigt, neben andern Verbindungen, sämmtliche unorganische Wasserstoffsäuren.

Auf ähnliche Weise lassen sich die Verbindungen des Kohlenstoffs, Borons, Phosphors, Schwefels u. s. w. mit negativeren Stoffen zusammenstellen.

4) Je nach den physischen und chemischen Verhältnissen der Verbindungen.

So schwierig es sein möchte, nach diesem Eintheilungsgrunde sämmtliche Verbindungen der ersten Ordnung in bestimmte Gruppen zu bringen, so auffallend tritt doch hervor, dass sich der gröfsere Theil derselben mit mehr oder weniger Recht in 2 Classen trennen lässt, nämlich in die der unorganischen Säuren und der unorganischen Salzbasen. Die Charaktere dieser beiden Classen sind bei manchen zu ihnen gehörigen Verbindungen ausgezeichnet, während sie bei vielen andern so verwischt sind, dass ihre chemische Natur zweifelhaft bleibt.

Auch scheint von den stärksten Säuren durch schwächere Säuren, dann durch schwächere Basen hindurch ein allmäliger Uebergang zu den stärksten Basen statt zu finden, wodurch der Begriff von Säure und Basis nur ein relativer wird. Die Alaunerde ist in ihrer Verbindung mit Schwefelsäure als eine Basis zu betrachten, aber in ihrer Verbindung mit dem viel basischeren Kali als eine sehr schwache Säure. Solche in der Mitte liegende Verbindungen, wie Alaunerde, Zinnoxyd, Wasser u. s. w. werden bisweilen als *amphotere* bezeichnet.

Die *unorganischen Säuren* sind elektronegativer als die Salzbasen, und werden aus ihrer Verbindung mit diesen oder mit Wasser, wofern sie nicht zersetzt werden, im elektrischen Strom am + Pol ausgeschieden. Sie lösen sich

meistens im Wasser, schmecken sauer, wirken zum Theil auch ätzend auf organische Stoffe, röthen die blaue Farbe von Lackmus und verschiedenen Blumen, wie Veilchen, zeigen grofse Affinität gegen die Salzbasen und neutralisiren sie mehr oder weniger. Sie zerfallen in Sauerstoffsäuren, wie CO^2, PO, PO^3, PO^5, SO, SO^2, SO^3 AsO^3, AsO^5 u. s. w., und in Wasserstoffsäuren, wie HF, HCl, HBr, HJ u. s. w. Da diese ausgezeichnetern Säuren entweder Sauerstoff oder Wasserstoff enthalten, so kann man diese 2 Stoffe als die *säurenden*, oder *acidificirenden Principe* betrachten; der mit ihnen verbundene Stoff heifst das *Säureradical.*

Aber auch mehrere Verbindungen des Fluors, Chlors, Broms, Iods, Selens und Schwefels mit Nichtmetallen, wie BF^3, BCl^3, PCl^3, PCl^5, CS^2 u. s. w., und mit elektronegativern Metallen, wie HgCl, $PtCl^2$, AsS^3, AsS^5 u. s. w., lassen sich als Säuren im weiteren Sinne betrachten, wiewohl ihnen die genannten Charaktere der Säuren gröfstentheils abgehen, ihre relativ elektronegativere Natur und ihre Verbindungsfähigkeit mit gewissen Salzbasen abgerechnet.

Die *unorganischen Salzbasen, Basen,* oder *salzfähigen Grundlagen* sind elektropositiver, als die Säuren, und scheiden sich aus ihrer Verbindung mit ihnen im elektrischen Strom am — Pol ab. Sie sind nur dem kleinern Theil nach in Wasser löslich, und in diesem Falle zeigen sie einen von dem der Säuren verschiedenen Geschmack, und entgegengesetzte Wirkungen auf Pflanzenfarben. Alle haben Affinität gegen Säuren, und neutralisiren dieselben bald mehr, bald weniger.

Fast alle Salzbasen im engern Sinne sind Metalloxyde; in ihnen ist der Sauerstoff als das *basicirende Princip* zu betrachten. Dasselbe Metall, welches mit einer kleinen Menge von Sauerstoff eine Basis erzeugt, z. B. MnO, kann mit mehr Sauerstoff eine Säure liefern, z. B. MnO^3. In der Basis waltet die elektropositive Natur des Metalls vor, in der Säure die elektronegative des Sauerstoffs. Diese basischen Metalloxyde lassen sich in folgende 3 Reihen trennen:

Unorganische Alkalien oder *Laugensalze.* Sie lösen sich in Wasser, wirken ätzend auf thierische Stoffe, schmecken laugenhaft oder urinos, verändern die Farbe der meisten blauen und rothen Blumen in Grün, die gelbe Farbe der Curcumawurzel in Roth, und die Farbe des durch Säure gerötheten Lackmus wieder in Blau. Sie besitzen von allen Basen die gröfste Affinität gegen die Säuren, und neutralisiren sie am vollständigsten.— Hierher gehören KO, NaO, LO, BaO, SrO, CaO und aufserdem auch das Ammoniak, NH^3. Da dieses jedoch in seine Verbindungen mit Sauerstoffsäuren 1 At. Wasser mit sich nimmt, so lässt es sich

auch betrachten als $NH^4 + O$; sieht man das Ammonium, NH^4, als ein zusammengesetztes Metall an, so ist dann das Ammoniumoxyd, NH^4,O, ebenfalls eine Art Metalloxyd.

Erden. Sind farblos, von einem spec. Gew. unter 4,000 bis 5,000, höchst schwierig schmelzbar, nicht verdampfbar, in Wasser unlöslich, geschmacklos, ohne ätzende Wirkung, ohne Wirkung auf Pflanzenfarben; haben geringere Affinität gegen die Säuren als die Alkalien, und neutralisiren sie unvollständiger. Hierher gehören z. B. MgO, YO, GO, Al^2O^3.

Salzfähige schwere Metalloxyde. Diese sind häufig gefärbt, häufig von einem höhern spec. Gew. als 5,000, häufig leicht schmelzbar oder verdampfbar; zeigen bisweilen einige Löslichkeit in Wasser, alkalische Reaction und metallischen Geschmack. Ihre Affinität zu den Säuren und ihre neutralisirende Kraft ist theils gröfser, theils geringer, als die der Erden. — Zu ihnen gehören: FeO, CuO, Hg^2O, HgO, Fe^2O^3 u. s. w.

Die Alkalien, Erden und schweren Metalloxyde zeigen viele Uebergänge in einander, und sind nicht scharf trennbar.

Auch hier, wie bei den Säuren, lassen sich als Salzbasen im weiteren Sinne betrachten die Verbindungen des Fluors, Chlors, Broms, Iods, Selens, Schwefels, Tellurs, Arsens u. s. w. mit elektropositivern Metallen.

II. *Verbindungen der zweiten Ordnung.*

1. Verbindungen einer Verbindung der ersten Ordnung mit einem einfachen Stoffe.

Hierher gehören; CO,Cl,— SO^2,Cl,—S^2O^5,Cl,— CrO^2,Cl, — MoO^2,Cl u. s. w.

Bei diesen Verbindungen ist eine dreifache Ansicht zulässig: 1) Das Phosgen, CO,Cl, besteht aus Kohlenoxyd, Co, und Chlor, wie es sich auch erzeugt beim Zusammenbringen der beiden Gase im Lichte. — 2) Es ist eine Verbindung der Kohlensäure, CO^2, und einem, nicht für sich bekannten Zweifach-Chlorkohlenstoff, CCl^2; hiernach wäre es CO^2,CCl^2. — 3) Es ist Kohlensäure, CO^2, in welcher 1 At. Sauerstoff durch 1 At. Chlor vertreten ist, also COCl. — Nach der ersten und zweiten Ansicht ist das Phosgen eine Verbindung der zweiten, nach der letzten eine der ersten Ordnung. — Ebenso lässt sich SO^2,Cl auch schreiben; $2SO^3,SCl^3 = SO^2Cl$; — desgl. $S^2O^5,Cl = 5SO^3,SCl^3 = SO^5Cl$; — und $CrO^2,Cl = 2CrO^3,CrCl^3 = CrOCl$ u. s. w.

2. Verbindungen einer Verbindung der ersten Ordnung mit einer andern.

Einfache Salze im weitesten Sinne.

Die in ihnen enthaltene mehr elektronegative Verbindung kann als die Säure, und die mehr elektropositive als die Basis im weiteren Sinne betrachtet werden.

A. Die beiden Verbindungen erster Ordnung halten einen gemeinschaftlichen Bestandtheil.

a. *Hydrate.* Verbindungen des Wassers mit Sauerstoffsäuren, worin das Wasser die Rolle einer Basis übernimmt, z. B. HO,SO^3, und mit Salzbasen, in Bezug zu welchen es als schwache Säure zu betrachten ist, z. B. KO,HO. Die Verbindung erfolgt meistens nach einer gleichen Zahl der Atome, s. Wasserstoff. — Diese Hydrate lassen sich auch zu den Sauerstoffsalzen rechnen.

b. *Sauerstoff-Salze.* Verbindungen einer Sauerstoffsäure mit einem salzfahigen Metalloxyd. — Aus der Verbindung der Alkalien mit den Säuren entspringen die *Alkali-* oder *Neutral-Salze:* die Erden liefern mit den Säuren die *Erd-* oder *Mittel-Salze,* und die schweren Metalloxyde liefern die *schweren Metallsalze,* sonst *Metallsalze* schlechtweg genannt.

Die Sauerstoffsalze lassen sich eintheilen:

Nach ihrer Säure in kohlensaure, schwefelsaure, chlorsaure, salpetersaure, arsensaure u. s. w. Salze.

Nach ihrer Salzbasis in Ammoniak-, Kali-, Bittererde-, Eisenoxydul-, Eisenoxyd- u. s. w. Salze.

Nach ihrem Verhalten gegen Pflanzen-Farben und Geschmack. Röthen sie Lackmus und schmecken sie sauer, so kann man sie als *saure* oder *säuerliche Salze* bezeichnen, röthen sie Curcuma und schmecken sie alkalisch, oder enthalten sie wenigstens mehr Basis, als nöthig ist, um die saure Reaction der Säure aufzuheben, als *basische Salze,* und wenn sie weder sauer noch alkalisch reagiren, als *neutrale Salze* (von den Neutralsalzen oder Alkalisalzen wohl zu unterscheiden).

Diese vorzüglich von BERTHOLLET (*N. Gehl.* 3, 248) eingeführte und auch jetzt noch öfters angewandte Eintheilungsweise ist sehr schwankend. Unlösliche Salze zeigen sich eben wegen ihrer Unlöslichkeit in der Regel neutral, nach welchem Verhältnisse sie auch Säure und Basis halten mögen. Von den löslichen sind nur wenige gegen empfindliche Pflanzenfarben völlig neutral; so reagiren einige Salze der Alkalien, wie schwefelsaurer Kalk, sehr scwach alkalisch, und die Salze der Erden und schweren Metalloxyde, wenn sie auch gerade nur so viel Säure enthalten, dass die Verbindung in Wasser löslich wird, in der Regel schwach sauer.

Je nach der Atomzahl, nach welcher Säure und Basis verbunden sind. Stöchiometrische Eintheilung.

Entweder sind Säure und Basis nach dem normalen Verhältniss verbunden, *normale Salze* *), oder es ist eine

---

*) Da die normalen Salze häufig saure oder alkalische Reaction zeigen, also nicht neutral gegen Geschmack und Pflanzenfarben sind, so habe ich mich, um Missverständnisse zu verhüten, für die nach dem richtigen Verhältnisse zusammengesetzten Salze, statt des Ausdrucks *neutral,* des Ausdrucks *normal* bedient.

gröfsere Menge Säure hinzugetreten, *saure Salze*, oder eine gröfsere Menge Basis, *basische Salze*.

Normale Sauerstoff-Salze. Sie enthalten in der Regel auf 1 At. Basis 1 At. Säure; allein es gibt gewisse Säuren, die mehr als 1 At. Basis, und gewisse Basen, die mehr als 1 At. Säure zur normalen Verbindung nöthig haben. Hiernach sind die Säuren und Basen folgendermafsen abzutheilen.

Einbasische Sauerstoffsäuren, z. B. CO^2, SiO^2, TiO^2, SO^2, SO^3, ClO^5, NO^5, Metaphosphorsäure = $a PO^5$. 1 At. derselben nimmt 1 At. einer einsäurigen Basis auf.

Zweibasische Sauerstoffsäuren. Blofs die Pyrophosphorsäure, $b PO^5$, gehört hierher. 1 At. vereinigt sich mit 2 At. einer einsäurigen Basis.

Dreibasische Sauerstoffsäuren. PO^3, gewöhnliche Phosphorsäure = $c PO^5$, und AsO^5. 1 At. derselben nimmt 3 At. einer einsäurigen Basis auf, und, wenn diese fehlt, so treten an die Stelle von 1 oder 2 At. fehlender Basis 1 oder 2 At. Wasser.

Auch Al^2O^3, Cr^2O^3, Mn^2O^3 und Fe^2O^3 scheinen hierher zu gehören. Unter den organischen Säuren findet sich eine gröfsere Zahl von mehrbasischen Säuren.

Metaphosphorsäure, Pyrophosphorsäure und gewöhnliche Phosphorsäure haben alle dieselbe Zusammensetzung, nämlich PO^5, sie sind isomer (vergl. S. 104). Um sie in der Formel zu unterscheiden, sind die Buchstaben *a*, *b*, *c* dem PO^5 vorausgesetzt; *a*, als der erste Buchstabe erinnert daran, dass die Säure einbasisch, *b*, als der zweite, dass sie zweibasisch, *c*, als der dritte, dass sie dreibasisch ist.

Einsäurige Sauerstoff-Basen. Hierher gehören alle, welche 1 At. Sauerstoff auf 1 oder 2 At. Metall enthalten, z. B. KO, MgO, Hg^2O, HgO. Sie bilden normale Salze, wenn sie sich zu 1 At. mit den einbasischen Säuren vereinigen, z. B. KO,CO^2, — NaO,SO^3, — Hg^2O,NO^5; auf 1 At. einer 2basischen Säure müssen 2 At. einsäurige Basis kommen, z. B. $2NaO, b PO^5$, und auf 1 At. 3basische Säure 3 At. einsäurige Basis, z. B. $3NaO, c PO^5$, — $3ZnO, Fe^2O^3$, — $3MgO,Al^2O^3$.

Zweisäurige Basen. Sie halten auf 1 At. Metall 2 At. Sauerstoff, z. B. MoO^2, VO^2, SnO^2; ihre normalen Salze halten auf 1 At. Basis 2 At. einbasischer Säure, z. B. $VO^2, 2SO^3$.

Dreisäurige Basen. Sie halten auf 1 oder 2 At. Metall 3 At. Sauerstoff, z. B. Al^2O^3, Cr^2O^3, U^2O^3, Fe^2O^3, Bi^2O^3, SbO^3, AsO^3. 1 At. derselben nimmt im normalen Salze 3 At. einbasische Säure auf, z. B. $Bi^2O^3,3NO^5$, — $Fe^2O^3,3SO^3$, — $SbO^3,3SO^3$.

Die 1-, 2- und 3-säurige Natur der Basen hängt also mit ihrem Sauerstoffgehalt zusammen; auf jedes At. Sauerstoff der Basis ist 1 At. einer einbasischen Säure erforderlich, und das Sauerstoffverhaltniss zwischen Basis und Säure

bleibt immer dasselbe. So beträgt der Sauerstoff der Schwefelsäure immer das 3fache von dem der mit ihr zu einem normalen Salze verbundenen Basis, diese sei 1-, 2- oder 3-säurig. Eben so hält in den normalen kohlensauren Salzen, z. B. KO,CO^2, die Säure 2mal so viel Sauerstoff, als die Basis; in den salpetersauren, z. B. KO,NO^5, das fünffache; in den metaphosphorsauren, z. B. NaO,aPO^5, das fünffache; in den pyrophosphorsauren, z. B. $2NaO,bPO^5$, das $\frac{5}{2}$fache, und in den gewöhnlich phosphorsauren, z. B. $3NaO,cPO^5$, das $\frac{5}{3}$fache.

Unter *Sättigungscapacität* einer Säure versteht BERZELIUS die Sauerstoffmenge, die in derjenigen Menge Basis enthalten ist, durch welche **100** Theile der Säure in ein normales Salz verwandelt werden. — So ist die Sättigungscapacität der Schwefelsäure 20, d. h. 100 Theile derselben nehmen von irgend einer Basis eine solche Menge auf, dass der hierin enthaltene Sauerstoff 20 Th. beträgt. Diese Zahl findet man, wenn man die Sauerstoffmenge, welche die Säure in 100 Theilen enthält, mit derjenigen Zahl dividirt, welche angibt, um wievielmal die Säure mehr Sauerstoff in einem normalen Salze enthält, als die Basis. So enthalten 100 Th. Schwefelsäure, 60 Th. Sauerstoff; in den schwefelsauren Salzen hält die Säure 3mal mehr Sauerstoff als die Basis; $\frac{60}{3} = 20$.

Die normalen Salze zeigen sich nur dann neutral gegen Pflanzenfarben und Geschmack, wenn sie entweder unlöslich sind, oder wenn die Basis und die Säure ungefähr gleiche Mächtigkeit besitzen. Ist die Basis mächtig, z. B. ein Alkali, die Säure schwach, z. B. Kohlensäure oder Boraxsäure, so waltet die Reaction des Alkalis vor; ist umgekehrt die Säure verhältnissweise mächtiger, so reagirt das normale Salz sauer, z. B. CuO,SO^3, — $Fe^2O^3,3SO^3$.

Saure Sauerstoffsalze. Sie entstehen, wenn zu 1 oder mehreren Atomen des normalen Salzes noch 1 oder mehrere Atome der Säure treten, z. B. $KO,2SO^3$, — $KO,2CrO^3$, — $KO,3JO^5$, — $KO,4TiO^2$. — Halten die sauren Salze Wasser innig gebunden, so lassen sie sich auch als Doppelsalze betrachten, in welchen das Wasser die Stelle der zweiten Basis vertritt; so kann man $KO,2SO^3 + HO$, auch schreiben: $KO,SO^3 + HO,SO^3$.

Basische Sauerstoffsalze. Sie entstehen aus der Verbindung von 1 oder mehreren Atomen des normalen Salzes mit 1 oder mehreren Atomen der Basis; z. B. $2PbO,CrO^3$, — $2PbO,NO^5$, — $3PbO,NO^5$, — $6PbO,NO^5$. — Auch sie lassen sich, wenn sie Wasser innig gebunden enthalten, als eine Art von Doppelsalzen betrachten, als Verbindungen des normalen Salzes mit dem Hydrat der Basis, wobei das Wasser die Rolle einer Säure übernähme. So ist der Malachit $2CuO,CO^2 + HO = CuO,CO^2 + CuO,HO$.

Viele saure Salze zeigen saure Reaction; einige sind jedoch neutral oder reagiren selbst alkalisch, wenn die Basis sehr stark und die Säure sehr schwach ist, wie bei $KO,2CO^2$, — $NaO,2BO^3$. — Der gröfsere Theil der basischen Salze ist unlöslich und zeigt daher keine Reaction.

Um die Salze nach ihrer stöchiometrischen Zusammensetzung zu benennen, kann man die Zahl der Säureatome, die jedesmal mit 1 At. Basis verbunden sind, ausdrücken. Hieraus entsteht folgende Nomenclatur:

1 At. Säure auf 1 Basis: *Einfachsaure Salze*, z. B. einfachschwefelsaures Kali = KO,SO^3; einfachkohlensaures Natron = NaO,CO^2, einfachschwefelsaure Alaunerde = Al^2O^3,SO^3, einfachphosphorsaures Natron = NaO,PO^5.

2 At. Säure auf 1 At. Basis: *Zweifachsaure Salze*, z. B. zweifachchromsaures Kali = $KO, 2\,CrO^3$.

3 At. Säure auf 1 At. Basis: *Dreifachsaure Salze*, z. B. dreifachiodsaures Kali = $KO, 3\,JO^5$, dreifachschwefelsaure Alaunerde = $Al^2O^3,3SO^3$.

4 At. Säure auf 1 At. Basis: *Vierfachsaure Salze*, z. B. vierfachtitansaures Kali = $KO,4TiO^2$.

3 At. Saure auf 2 At. Basis: *Anderthalbsaure Salze*, z. B. anderthalbkohlensaures Natron, $2\,NaO, 3\,CO^2$, welches man aber auch, da es nicht wasserfrei zu erhalten ist, als ein Doppelsalz betrachten kann, als $2NaO,2CO^2 + HO,CO^2$.

1 At. Saure auf 2 At. Basis ($= \frac{1}{2} : 1$): *Halbsaure Salze*, z. B. halbchromsaures Bleioxyd = $2PbO,CrO^3$, halbschwefelsaures Eisenoxyd = $2Fe^2O^3,SO^3$, halbphosphorsaures Natron (das gewöhnliche phosphorsaure Natron) = $2NaO, cPO^5$ (wenn man das 1 At. basisches Wasser darin unberücksichtigt lässt).

1 At. Säure auf 3 Atome Basis ($= \frac{1}{3} : 1$): *Drittelsaure Salze*, z. B. drittelsalpetersaures Bleioxyd = $3PbO, NO^5$, drittelschwefelsaures Quecksilberoxyd = $3HgO, SO^3$, drittelphosphorsaures Natron = $3NaO, cPO^5$.

1 At. Säure auf 6 At. Basis ($= \frac{1}{6} : 1$): *Sechstelsaure Salze*, z. B. sechstelsalpetersaures Bleioxyd = $6PbO,NO^5$.

2 At. Säure auf 3 Basis ($= \frac{2}{3} : 1$): *Zweidrittelsaure Salze*, z. B. $\frac{2}{3}$salpetersaures Quecksilberoxydul = $3\,Hg^2O, 2\,NO^5$, $\frac{2}{3}$phosphorsaure Alaunerde (Wawellit) = $3Al^2O^3, 2\,cPO^5$.

Noch einige andere Verhältnisse der Atomzahl von Säure und Basis kommen hier und da vor.

In der Regel sind die einfachsauren Salze auch normale Salze, nämlich immer, wenn eine 1säurige Basis mit einer 1basischen Säure verbunden ist, z. B. KO,NO^5, oder eine 3säurige Basis mit einer 3basischen Säure, z. B. Al^2O^3, cPO^5. Wenn aber eine 1säurige Basis mit einer 2 oder 3basischen Säure in gleicher Atomzahl verbunden ist, z. B. NaO,cPO^5, so entspringt ein saures Salz, weil die Säure 2 oder 3mal so viel Basis verlangt; und 1 At. einer einbasischen Säure mit 1 At. einer 2 oder 3säurigen Basis giebt ein basisches Salz, weil das 1 At. Basis 2 oder 3 At. Säure zur Bildung des normalen Salzes nöthig hat.

c. *Fluorsalze.* Verbindungen einer Fluorverbindung mit einer andern

Hierher gehörige Verbindungen sind: KF,HF, — KF,BF^3, — KF,SiF^2, — KF,TiF^2, — $KF, 2ZrF$, — $3NaF, Al^2F^3$.

Das Fluor vertritt in diesen Verbindungen den Sauerstoff der Sauerstoffsalze; ersetzt man daher in ihnen das Fluor durch eine gleiche Atomzahl Sauerstoff, so gehen die Fluorsalze in Sauerstoffsalze über, z. B. KF,BF^3 wird KO, BO^3 u. s. w. Dasselbe gilt von den folgenden Salzen; ihre Zusammensetzung ist der der Sauerstoffsalze analog, Fluor, Chlor, Brom, Iod, Selen, Schwefel vertreten darin den Sauerstoff.

d. *Chlorsalze.* Verbindungen einer Chlorverbindung mit einer andern.

Hierher sind zu rechnen: $SnCl^2,2SCl^2$ — $SbCl^3,3SCl^2$, — $KCl,HgCl$, — $KCl,2HgCl$, — $KCl,4HgCl$ (also auch 2fach und 4fach saure Chlorsalze), — $KCl,SnCl^2$, — $KCl,PtCl^2$, — $KCl, AuCl^3$.

e. *Bromsalze.* Verbindungen einer Bromverbindung mit einer andern.

$KBr,PtBr^2$, — $KBr,AuBr^3$.

f. *Iodsalze.* Verbindungen von 2 einfachen Iodverbindungen.

KJ,AgJ, — $KJ,2AgJ$ (also 2fach saures Salz), — KJ, PtJ^2, — KJ,AuJ^3.

g. *Selensalze.* Verbindungen von 2 einfachen Selenverbindungen.

Selenkupferblei = $2PbSe,CuSe$.

h. *Schwefelsalze.* Verbindungen von einer Schwefelverbindung mit einer andern.

Die im Schwefelsalze enthaltene elektronegativere Verbindung wird *Sulfosäure* genannt, die positivere *Sulfobasis.* Die Kunst und die Natur liefern viele hierher gehörige Verbindungen, z. B. KS,HS, — KS,CS^2, — KS,HgS, — Kupferkies = Fe^2S^3,Cu^2S, — Buntkupfererz = $Fe^2S^3,3Cu^2S$, — Sprödglanzerz = $6AgS,SbS^3$, — dunkles Rothgiltigerz = $3AgS,SbS^3$, — Miargyrit = AgS,SbS^3, — Boulangerit = $3PbS,SbS^3$, — Federerz = $2PbS,SbS^3$, — Zinkenit = PbS,SbS^3, — Schlippe's Salz = $3NaS,SbS^5$, und diesem entsprechend: $3NaS,AsS^5$.

C. In den bis hierher aufgeführten Verbindungen, zu welchen wohl auch noch Arseniksalze und Tellursalze zu rechnen sein möchten, ist der elektronegative Bestandtheil der beiden einfachen Verbindungen der gemeinschaftliche. In andern, seltneren Verbindungen zweiter Ordnung halten die beiden einfachen Verbindungen den elektropositi-

ven Bestandtheil, welcher ein Metall ist, gemeinschaftlich. Hierher gehören vorzüglich die Verbindungen eines Metalloxyds mit der Chlor-, Brom-, Iod- oder Schwefel-Verbindung desselben Metalls. *Oxychlorete:* $3\,PbO,PbCl^2$; — $5\,SbO^3,SbCl^3$. — *Oxybromete:* 5 (?) $SbO^3,SbBr^3$. — *Oxiodete:* SbO^3,SbJ^3. — *Oxysulfurete:* $SbO^3,2\,SbS^3$; — MnO,MnS; — ZnO,ZnS.

Ferner gehören hierher folgende Verbindungen: SbS^3, SbJ^3, — weifser Präcipitat = $HgNH^2,HgCl$; — Nickelspiefsglanzerz = $NiSb,NiS$; — Arsenikkies = $FeAs,FeS^2$; — Kobaltglanz = $CoAs,CoS^2$ u. s. w.

Endlich kann man die Existenz von *Wasserstoffsalzen* annehmen, zu welchen alle Verbindungen des Ammoniaks mit Wasserstoffsäuren zu rechnen seyn würden, z. B. Salmiak: H^3N,HCl; desgl. H^3N,HS, — H^3N,HJ, — H^3N,HBr u. s. w. Denkt man sich dagegen, die Wasserstoffsäure trete ihr At. Wasserstoff an das Ammoniak ab, und verwandle dieses dadurch in das einem Metalle zu vergleichende Ammonium (NH^4), so erhält man für den Salmiak die Formel NH^4,Cl, er ist nicht mehr salzsaures Ammoniak, sondern Chlor-Ammonium, und man hat ihn gewissermafsen den Verbindungen der ersten Ordnung beizuzahlen. — Auch der Hydriod-Phosphorwasserstoff kann als H^3P,HJ und als PH^4,J betrachtet werden.

B. Die beiden Verbindungen erster Ordnung, welche sich zu einer Verbindung der zweiten vereinigen, haben keinen gemeinschaftlichen Bestandtheil.

Dieser Fall ist bei weitem seltner.

Es gehören hierher viele trockne Ammoniakverbindungen:

NH^3,CO^2, — NH^3,SO^2, — NH^3,SO^3, — $2\,NH^3,COCl$, — $5\,NH^3,PCl^3$, — NH^3,SCl, — NH^3,BF^3. — NH^3,SiF^2, — $NH^3,SiCl^2$ — NH^3,AsF^3 — und noch viele andere Verbindungen des Ammoniaks mit Chlor-, Brom- und Iod-Metallen.

Ferner: $KCl,2\,CrO^3$; hier ist KO durch KCl vertreten.

Endlich sind hierher die *wasserstoffsauren Metalloxyde* zu rechnen, wofern man ihre Existenz zulässt. Löst sich ein Fluor-, Chlor-, Brom-, Iod-, Selen-, Schwefel- oder Tellur-Metall als solches im Wasser auf, oder zersetzt es sich mit Wasser in sich auflösendes wasserstoffsaures Metalloxyd: oder, was dasselbe ist, entsteht beim Zusammenbringen einer wässrigen Wasserstoffsäure mit einem Metalloxyd sogleich Wasser und die Verbindung des Metalls mit dem Radical der Wasserstoffsäure, oder verbinden sich Metalloxyd und Wasserstoffsäure als solche mit einander? — In einigen Fällen tritt unbestritten das Erste ein; wässrige Salzsäure gibt mit Silberoxyd sogleich das unlösliche Chlor-

silber ($AgO + HCl = AgCl + HO$), welches, gelinde getrocknet, frei von Wasserstoff und Sauerstoff erscheint. Neutralisirt man dagegen wässrige Salzsäure mit Natron, so bleibt Alles gelöst zu einer Flüssigkeit, welche ganz mit der übereinkommt, welche man durch Auflösung von Kochsalz ($NaCl$) in Wasser erhält. Es lässt sich nicht entscheiden, ob sie $NaCl$ oder NaO,HCl, in Wasser gelöst, enthält. Wird diese Lösung abgedampft und einer Kälte von $-10°$ ausgesetzt, so erhält man schiefe rhombische Säulen eines gewässerten Kochsalzes, welches man betrachten kann entweder als $NaCl + 4HO$, oder als $NaO,HCl + 3HO$; nach der ersten Ansicht wäre es 4fach gewässertes Chlornatrium, nach der zweiten 3fach gewässertes salzsaures Natron. Dampft man dagegen die Kochsalzlösung bei gewöhnlicher oder höherer Temperatur ab, so erhält man die Würfel des gewöhnlichen Kochsalzes, $NaCl$, die wasserfrei sind, wenn sie nicht zufällig Mutterlauge (Verknisterungswasser) mechanisch eingeschlossen enthalten. Nach der ersten Ansicht scheidet sich das $NaCl$ einfach aus dem Lösungsmittel ab, im Verhältniss, als dieses verdunstet; nach der zweiten vereinigt sich erst bei der Abnahme des auflösenden Wassers der O des NaO mit dem H des HCl zu ebenfalls verdampfendem Wasser, und $NaCl$ scheidet sich aus.

Bis jetzt ist keine Erfahrung bekannt, durch welche die eine dieser 2 Ansichten erwiesen und die andere widerlegt würde. Es lassen sich blofs Wahrscheinlichkeitsgründe zu Gunsten der einen und der andern aufstellen.

Gründe, welche für die erste Ansicht sprechen, dass es keine wasserstoffsaure Metalloxyde gibt:

1. Der Fall, dass sich 2 Verbindungen der ersten Ordnung vereinigen, welche keinen gemeinschaftlichen Bestandtheil enthalten, kommt sonst nur sehr selten vor.

2. Es ist einfacher, sich das $NaCl$ u. s. w. als solches in der wässrigen Lösung zu denken, als bei jedesmaligem Auflösen eine Zersetzung und bei jedesmaligem Ausscheiden eine Wiederzusammensetzung des Wassers anzunehmen. Dieser Vorzug der Einfachheit zeigt sich besonders bei den Schwefelsalzen. Nach der ersten Ansicht z. B. bleibt $3NaS, AsS^5$ bei seiner Lösung in Wasser in seiner Zusammensetzung unverändert; nach der zweiten muss angenommen werden, die 3 Na nehmen aus dem Wasser 3 O auf und das As nehme 5 O auf; so dass Natron und Arseniksäure entsteht; ferner treten die 8 At. Wasserstoff des Wassers, welche disponibel werden, an die 3 + 5 Schwefel, um Hydrothion zu bilden, somit verwandelt sich $3NaS,AsS^5 + 8HO$ in $3(NaO,SH) + AsO^5,5HS$; es entstände somit ein hydrothionsaures Doppelsalz, wobei als Missstand hervortritt, dass in demselben die stärkere Arseniksäure die Rolle einer Basis und die schwächere Hydrothionsäure die einer Säure zu übernehmen hat.

3. Mehrere Schwefelsalze halten Schwefelmetalle, deren analoges Metalloxyd nicht bekannt ist; z. B. KS,MoS^4 muss sich nach der zweiten Ansicht in Wasser lösen zu $KO,HS + MoO^4,4HS$; aber MoO^4 ist eine sonst ganz unbekannte Oxydationsstufe des Molybdäns.

Gründe zu Gunsten der zweiten Ansicht, nach welcher die Verbindungen der Chlor- u. s. w. Metalle mit Wasser wasserstoffsaure Metalloxyde enthalten.

1) Das Wasser löst sonst vorzugsweise solche Verbindungen, welche wenigstens einen seiner Bestandtheile enthalten, wie die Säuren, Alkalien,

Sauerstoffsalze u. s. w.; so löst es also wahrscheinlich auch die Schwefelmetalle u. s. w. nicht, wenn sich diese nicht zuvor die Bestandtheile des Wassers aneignen.

2) Kein einfaches Metall löst sich in Wasser, daher erscheint es auffallend, dass nach der ersten Ansicht sich das Tellurkalium, also eine Legirung von 2 Metallen, in Wasser lösen soll; diese Lösung wird leicht verständlich, wenn man sich vorher das Kalium in KO und das Tellur in HTe umgewandelt denkt.

3) Das Phosphor-Kalium zerfällt mit Wasser in Phosphorwasserstoffgas, welches sich entwickelt und in Kaliumoxyd, welches in Wasser gelöst bleibt; warum soll nicht auch das Schwefelkalium KS mit Wasser KO und HS bilden? Die Fälle scheinen ganz analog; in beiden muss die grofse Affinität des Kaliums zu Sauerstoff und die des Phosphors oder Schwefels zu Wasserstoff die Zersetzung des Wassers bewirken, und der Unterschied ist blofs der, dass das erzeugte Hydrothion mit dem Kali verbunden bleibt, dagegen der Phosphorwasserstoff, zu welchem das Kali keine Affinität hat, sich als Gas entwickelt.

4) Sauerstoff gilt für elektronegativer als Chlor, dennoch reagirt KO, in Wasser gelöst, höchst alkalisch, und KCl ist neutral. Diese scheinbare Anomalie erklärt sich, wenn man die Zersetzung des Wassers und Bildung von KO und HCl, welches als starke Säure das KO völlig neutralisirt, annimmt. KS in Wasser gelöst, reagirt alkalisch, weil HS eine viel schwächere Säure ist, als HCl. Ueberhaupt steht die Reaction von KCl, KJ, KS u. s. w., wenn sie in Wasser gelöst sind, im Verhältniss mit der Stärke der sich dabei bildenden Wasserstoffsäure.

5) Chlorwismuth zerfällt mit Wasser in niederfallendes Wismuthoxyd, welches wenig Chlorwismuth beigemischt behält, und in wässrige Salzsäure, in welcher wenig Wismuthoxyd gelöst bleibt; gerade so, wie salpetersaures Wismuthoxyd in niederfallendes basisches Salz und wässrige Salpetersäure, die wenig Oxyd enthält, zersetzt wird. Hier zeigt es sich deutlich, dass die Chlormetalle mit Wasser salzsaure Metalloxyde erzeugen, die dann je nach der Natur des Metalls entweder im Wasser gelöst bleiben, oder auf dieselbe Weise in basisches und saures Salz zersetzt werden, wie ein entsprechendes sauerstoffsaures Metalloxyd.

6) Dampft man die Auflösung von Bittererde oder Alaunerde in wässriger Salzsäure vollständig ab, so bleibt nicht MgCl, oder Al^2Cl^3, sondern MgO oder Al^2O^3, während die Salzsäure mit dem Wasser entweicht. Dieses erklärt sich einfach nach der zweiten Ansicht: Wegen der geringen Affinität der Salzsäure zu diesen Erden entweicht sie, theils durch die Affinität der Wärme, theils durch die des Wassers zur Salzsäure veranlasst. Bei der ersten Ansicht muss man annehmen, das in der Lösung enthaltene MgCl oder Al^2Cl^3 zersetze sich bei einer gewissen Concentration wieder mit dem rückständigen Wasser in MgO, oder Al^2O^3 und in HCl, welches entweicht.

7) Die Auflösung des Einfach-Chloreisens, Einfach-Iodeisens u. s. w. in Wasser zeigt dieselben Reactionen, wie die Verbindungen des Eisenoxyduls mit Sauerstoffsäuren, und wenn man daher die Reactionen der Eisenoxydulsalze anführt, versteht man hierunter nicht blofs die Verbindungen des Eisenoxyduls mit Sauerstoffsäuren, sondern auch die Auflösungen des Einfach-Chloreisens u. s. w. in Wasser, wiewohl diese nach der ersten Ansicht kein Eisenoxydul enthalten. Hier tritt also entweder ein Widerspruch ein, wenn man unter den Eisenoxydulsalzen zugleich solche Auflösungen von Chloreisen u. s. w stillschweigend versteht, wie dieses der gewöhnliche Fall ist, oder man hat sich jedesmal umständlich auszudrücken, dass nicht blofs von den Eisenoxydulsalzen, sondern auch von den wässrigen Lösungen der Verbindungen von Eisen mit 1 At. Fluor, Chlor, Brom und Iod die Rede ist. Eben so bei den übrigen Metallen.

8) Die wässrige Auflösung eines sauerstoffsauren Kobaltoxyds und die des Chlorkobalts ist roth; aber erstere Lösung lässt nach dem völligen Abdampfen einen rothen Rückstand, letztere einen blauen, weil das entwässerte Sauerstoffsalz noch ein Salz bleibt, dagegen das in der Lösung

befindliche salzsaure Kobaltoxyd in einen nicht salzartigen Körper, das Chlorkobalt übergeht. Aehnlich verhält es sich mit dem Chlorchrom

Wahrscheinlich halten sich beim Zusammenbringen eines Chlormetalls u. s. w. mit Wasser die Affinitäten ganz oder fast ganz das Gleichgewicht; bei NaCl z. B. ist die Affinität des Na zum Cl + der Affinitat des O zum H ungefahr gleichzusetzen der Affinität des Na zum O + der des Cl zum H + der von NaO zu HCl. Wäre erstere Summe gröfser, so würde sich das NaCl als solches lösen; wäre letztere grösser, als NaO,HCl. Da sich beide Summen das Gleichgewicht zu halten scheinen, so möchte es erlaubt seyn, ein in Wasser gelöstes oder ein Krystallwasser haltendes Chlormetall u. s. w. je nach der gröfsern Einfachheit der zu gebenden Erklärung bald auf diese bald auf jene Art zu betrachten. Bei der Fallung des in Wasser gelösten CaCl durch KO,CO^2 ist es einfacher, mit der zweiten Ansicht den Vorgang als eine Zersetzung durch doppelte Affinitat zu erklären, wonach sich CaO,HCl mit $KO.CO^2$ in $CaO.CO^2$ und KO,HCl zersetzt, als nach der ersten Ansicht zu sagen: das CaCl bilde mit dem KO, ebenfalls durch doppelte Affinität, CaO und KCl, und es trete dann das mit dem KO verbunden gewesene CO^2 an das CaO. Aber in vielen andern Fällen, z. B. bei den Schwefelsalzen und der Lehre der Kermesbereitung ist die Erklärung nach der ersten Ansicht bei weitem einfacher.

Die erste Ansicht ist die von BERZELIUS, welcher sie zuerst consequent durchgeführt, und ihr durch die Entdeckung der Schwefelsalze eine bedeutende Stütze gegeben hat. Für die letztere erklären sich unter Andern: R. PHILLIPS (*Ann. Phil.* 17, 27); SCHNAUBERT (*J. pr. Chem.* 6, 353).

III. Verbindungen der dritten Ordnung.

1. Verbindungen einer Verbindung der zweiten Ordnung mit einer Verbindung der ersten.

A. Verbindungen der einfachen Sauerstoff-, Fluor-, Chlor-, Brom-, Iod-, Selen- und Schwefel-Salze mit Wasser, z. B. Gyps: $CaO,SO^3 + 2HO$; s. Wasser im Cap. Wasserstoff.

B. Verbindungen der einfachen Sauerstoffsalze mit Ammoniak; z. B. $AgO,NO^5 + 3NH^3$; s. Ammoniak im Cap. Stickstoff.

C. Einige andere hierher gehörige Fälle: Bleihornerz: $PbO,CO^2 + PbCl$, — Grünbleierz: $3(3PbO,PO^5) + PbCl$, — $3(KCl,HgCl) + CuCl$, — $HgNH^2,HgCl + 2HgO$.

2. Verbindungen von 2 Verbindungen der zweiten Ordnung mit einander.

Doppelsalze im weitesten Sinne.

A. Die beiden einfachen Salze, welche sich vereinigen,

enthalten dieselbe Säure. Dieser Fall ist der häufigste und liefert die gewöhnlichen *Doppel-* oder *Tripel-Salze.* Es scheinen bloſs normale Salze (S. 462—464) Doppelsalze bilden zu können.

Sauerstoffdoppelsalze: $KO,SO^3 + ZnO,SO^3$, — trockner Alaun = $KO,SO^3 + Al^2O^3,3SO^3$.

Man kann hierher auch Verbindungen zählen, in welchen Wasser die eine Basis ersetzt, z. B. $KO,SO^3 + HO,SO^3$; da jedoch KO,SO^3, mit HO,SO^3 gemischt, viel Wärme entbindet, die von der Vereinigung von KO,SO^3 mit SO^3 abzuleiten ist, so zieht Hess (*Pogg.* 52, 110) die Formel vor: $KO,2SO^3 + HO$, also Fall III, 1, A (S. 470).

Mehrbasische Säuren können sich mit mehreren Basen zugleich verbinden, ohne dass eigentliche Doppelsalze entstehen. So braucht 1 At. gewöhnliche Phosphorsäure 3 At. Basis (Metalloxyd oder Wasser) zur Sättigung, und diese 3 At. Basis können von 1-, 2- oder 3-erlei Natur sein, z. B. $3\ NaO,cPO^5$, — $(2NaO,HO) + cPO^5$, — $(KO,NaO,Ho) + cPO^5$. Die 2 Basen der eigentlichen Doppelsalze sind nie mit einander isomorph (so ist bei obigen Beispielen KO weder isomorph mit ZnO, noch mit Al^2O^3); aber die Phosphorsäure kann mehrere isomorphe Basen, wie KO und NaO, zugleich aufnehmen. Bei den eigentlichen Doppelsalzen hat jedes At. Basis sein eignes Atom Säure, oder mehrere; und hiernach zerfällt die Formel in 2 Hälften, von denen jede ein einfaches Salz nennt; bei den Salzen der Phosphorsäure, die verschiedene Basen zugleich enthalten, geht eine solche Theilung nicht an, weil demselben At. Säure die verschiedenen Basen zugleich angehören. Graham (*Phil. Mag. J.* 13, 219, auch *J. pr. Chem.* 15, 437).

Schwefeldoppelsalze. Bournonit: $(3\,CuS, Sb\,S^3) + 2\,(3\,PbS, SbS^3)$.

Ohne Zweifel giebt es auch Fluor-, Chlor-, Brom-, Iod-, Selen- und Tellur-Doppelsalze.

B. Die beiden einfachen Salze halten dieselbe Basis. Selten. — Kupfersalmiak: $NH^3,CuO + NH^4O,SO^3$. — Desgl. $PbO,CO^2 + PbO,SO^3$.

IV. Verbindungen der vierten Ordnung.

Hierher gehören vorzüglich die Verbindungen der Doppelsalze mit Krystallwasser, z. B. krystallisirter Alaun: $(KO,SO^3 + Al^2O^3, 3\,SO^3) + 24\,HO$.

V. Verbindungen der fünften Ordnung.

Man kann hierher etwa die Auflösung des krystallisirten Alauns und anderer Verbindungen der vierten Ordnung in Wasser und andern Flüssigkeiten rechnen; proportionirte Verbindungen der fünften Ordnung scheinen nicht vorzukommen.

Anmerkung über die Salztheorie.

Der Begriff: *Salz* hat mit den Fortschritten der Chemie vielfache Aenderungen erlitten.

1. In früherer Zeit verstand man unter Salzen durch Löslichkeit in Wasser, Geschmack und meistens auch Krystallisirbarkeit ausgezeichnete Körper, und man theilte sie ein in *saure Salze* (unsere jetzigen Sauerstoff- und Wasserstoff-Säuren), in *alkalische Salze* oder *Laugensalze* (unsere jetzigen Alkalien) und in *Neutralsalze* (Verbindungen der Alkalien mit Säuren, sofern sie in Wasser löslich sind), in *Mittelsalze* (Verbindungen der Erden mit Säuren) und in *Metallsalze* (Verbindungen der schweren Metalloxyde mit Säuren). Verbindungen von Alkalien, Erden und schweren Metalloxyden mit Säuren, die nicht in Wasser löslich sind, wie Kalkspath, Bleivitriol, wurden nicht zu den Salzen gezählt, sondern zu den Erden und Metallkalken; dagegen sah man den Zucker als ein vegetabilisches Salz an.

2. Seit Einführung der antiphlogistischen Lehre verstand man unter Salzen alle Verbindungen von Salzbasen mit Säuren; zu den Basen rechnete man blofs die salzfähigen Metalloxyde und das Ammoniak, zu den Säuren diejenigen, die jetzt als Sauerstoff- und als Wasserstoff-Säuren unterschieden werden.

3. Bei der genaueren Erforschung des Verhaltens der Wasserstoffsäuren gegen Salzbasen fand sich, dass nach dem unter 2 festgestellten Begriff von Salz das Kochsalz, welches doch den Namen Salz zuerst führte, nicht mehr als Salz betrachtet werden könne, da es im krystallisirten Zustande NaCl, also eine Verbindung erster Ordnung ist, und weder eine Basis noch eine Säure enthält, und dass überhaupt alle Verbindungen der Metalloxyde mit Wasserstoffsäuren in trocknem Zustande keine Verbindungen von Säure und Salzbasis mehr sind. Da dennoch die Fluor-, Chlor-, Brom- u. s. w. Metalle viel Aehnlichkeit mit den Sauerstoffsalzen haben, so sind folgende 3, unter 4, 5 und 6 anzugebende Wege versucht worden, diese Aehnlichkeit festzuhalten.

4. Man nimmt an, das Kochsalz im trocknen Zustande sei allerdings kein Salz, aber wohl im gelösten, als salzsaures Natron und eben so seien die übrigen Chlor-, Fluor-, Brom-, Iod-, Selen-, Schwefel- und Tellur-Metalle bei Gegenwart von Wasser als wasserstoffsaure Metalloxyde zu betrachten. Diese Ansicht ist (S. 468 bis 470) besprochen.

5. Berzelius unterscheidet 2 Classen von Salzen, die *Amphidsalze* und *Haloidsalze*.

Die *Amphidsalze* umfassen nach ihm die Sauerstoffsalze (S. 462), Schwefelsalze (S. 460), Selensalze und Tellursalze. In dieser Beziehung nennt Berzelius den Sauerstoff, den Schwefel, das Selen und das Tellur *Corpora amphigenia, Amphigenstoffe, Säuren-* und *Basenbilder,* sofern sie sowohl Säuren als Basen bilden. (Auch die Fluorsalze (S. 466), Chlorsalze (S. 466), Bromsalze (S. 466) und Iodsalze (S. 466) möchten mit Bonsdorff, Boullay u. A. hierher zu zählen seyn, da sie ebenfalls Verbindungen der zweiten Ordnung sind; Berzelius unterscheidet sie als doppelte Haloidsalze.)

Die *Haloidsalze* sind die Verbindungen von Fluor, Chlor, Brom, Iod und Cyan, welche Berzelius *Salzbilder, Corpora halogenia,* nennt, mit einem Metall. — Tritt zu einem solchen Haloidsalz die Wasserstoffsäure desselben Salzbilders, so entsteht ein *saures Haloidsalz,* z. B. KF.HF. — Tritt zum Haloidsalz das Oxyd des in demselben enthaltenen Metalls, so entsteht ein *basisches Haloidsalz,* z. B. $5\,SbO^3,SbCl^3$. — Verbindet sich endlich ein Haloidsalz mit einem andern, welches entweder denselben Salzbilder oder dasselbe Metall enthält, so entsteht ein doppeltes Haloidsalz (die S. 466 als Fluor-, Chlor-, Brom- und Iod-Salze aufgeführten Verbindungen).

Dadurch, dass das Kochsalz ein Haloidsalz genannt wird, bleibt es nach wie vor eine Verbindung der ersten Ordnung, und also von den Amphidsalzen, als Verbindungen der zweiten Ordnung, noch durch dieselbe Kluft getrennt. Wenn die Benennung Salz auch Verbindungen der ersten Ordnung ertheilt wird; so wird die Definition des Begriffes Salz durchaus unmöglich. Wenn ferner KCy als Haloidsalz angenommen wird,

warum soll nicht auch KS, KSe, KTe dazu gerechnet werden? Endlich erscheint es, wie BONSDORFF (*Pogg.* 17, 115 u. 247; 19, 336) nachwies, geeigneter, die doppelten Haloidsalze als Fluor-, Chlor-, Brom- und Iod-Salze den Amphidsalzen beizuzählen.

6. *Binartheorie der Salze.* H. DAVY (*Gilb.* 54, 377) sprach zuerst die Vermuthung aus, das chlorsaure Kali sei nicht KO,ClO^5, sondern K,ClO^6; das salpetersaure Kali sei nicht KO,NO^5, sondern K,NO^6. DULONG (*Mem. de l'Institut*, ann. 1813—15, p. CXCIX; *Ausz. Schw.* 17, 230) äufserte dieselbe Ansicht in Bezug auf die schwefelsauren und die kleesauren Salze, und CLARK (*Ann. Pharm.* 27, 160), GRAHAM (*Lehrb. der Chemie* 1, 326), LIEBIG (*Ann. Pharm.* 26, 170) und DANIELL (*Ann. Pharm.* 36, 32) suchten diese Theorie zu verallgemeinern und zu unterstützen. Trockne Wasserstoffsäuren röthen Lackmus, trockne Sauerstoffsäuren nicht; erst durch Hinzutritt von Wasser erhalten sie die Eigenschaft Lackmus zu röthen, scheinen also erst hierdurch in Säuren verwandelt zu werden, und zwar ebenfalls in Wasserstoffsäuren. Die trockne Schwefelsäure z. B. = SO^3 mit 1 At. Wasser zusammengebracht, wird nicht zu HO,SO^3, sondern SO^3 nimmt aus dem Wasser noch 1 At. O auf, und bildet SO^4, welches sich dann mit dem H des Wassers zu einer Wasserstoffsäure, zu H,SO^4 vereinigt. Kommt H,SO^4 (Vitriolöl) mit KO in Berührung, so vereinigt sich das O von KO mit dem H der Säure zu Wasser, und es entsteht K,SO^4; in Berührung mit Kalium zersetzt sich H,SO^4 in sich entwickelndes H und in K,SO^4. Die Verhältnisse von H,SO^4 sind also ganz dieselben, wie die von HCl, der Unterschied liegt nur darin, dass das Radical Cl von HCl einfach ist, das Radical SO^4 in der Säure H,SO^4 zusammengesetzt. Diese Ansicht lässt sich auch auf die übrigen Sauerstoff-Säuren und -Salze ausdehnen; z. B. Salpeter ist hiernach K,NO^6 u. s. w. Für die zusammengesetzten Radicale sind besondere Namen nöthig; SO^4 heifst nach DANIELL *Oxysulfion*, nach GRAHAM *Sulfatoxygen*, nach OTTO *Sulfan* und seine Verbindungen mit Wasserstoff oder Metallen heifsen *Sulfanide*; NO^6 heifst nach DANIELL *Oxynitrion*, nach GRAHAM *Nitratoxygen*, nach OTTO *Nitran*. Aehnliche Namen bei den übrigen Säuren. GRAHAM belegt diese zusammengesetzten Radicale mit dem gemeinschaftlichen Namen *Salzradical*, und das mit ihnen verbundene Metall, Wasserstoff oder Ammonium mit dem Namen *Basyl*.

Diese Binartheorie empfiehlt sich durch Folgendes:

1. Sie wandelt die Amphidsalze in Verbindungen der ersten Ordnung um, und macht sie hierdurch in ihrer Zusammensetzung ganz übereinstimmend mit den unorganischen Haloidsalzen, mit dem einzigen Unterschiede, dass erstere ein zusammengesetztes, letztere ein einfaches Radical enthalten. Das Verhalten der Metalle und Metalloxyde gegen die Hydrate der Sauerstoffsäuren und gegen die trocknen Wasserstoffsäuren wird ganz dasselbe. Zn entwickelt mit HCl eben so viel Wasserstoffgas, wie mit H,SO^4, und bildet im ersten Falle ZnCl, im zweiten Z,SO^4; Kalk = CaO, entwickelt mit HCl und mit H,SO^4 gleich viel Wasser, und zwar wird dieses in beiden Fällen aus dem Sauerstoff des Kalkes und dem Wasserstoff der Säure zusammengesetzt, während nach der gewöhnlichen Ansicht das Wasser, welches CaO mit HCl liefert, Product ist, dagegen das aus CaO und HO,SO^3 erhaltene bereits vorhanden war, und also Educt ist.

2. Die Zersetzung der Sauerstoffsalze durch den elektrischen Strom lässt sich nach der Binarsalztheorie besser erklären. Vgl. DANIELL (S. 406).

3. Die Binarsalztheorie gibt einigermafsen von den 3 isomeren Zuständen der Phosphorsäure Rechenschaft: Die gewässerte Metaphosphorsäure, HO,aPO^5, welche nur 1 At. Basis aufnimmt, ist H,PO^6, an die Stelle von dem 1 At. Wasserstoff tritt 1 At. Metall; die gewässerte Pyrophosphorsäure, $2HO,bPO^5$, ist $2H,PO^7$; sie zersetzt vermöge der 2 At. H, die sie enthält, 2 At. Metalloxyd, z. B. NaO, in 2HO und in $2Na,PO^7$; das Hydrat der gewöhnlichen Phosphorsäure endlich, $3HO,cPO^5$, ist zu betrachten als $3H,PO^8$; sie zersetzt sich mit 3 NaO in 3HO und in $3Na,PO^8$;

hiernach liegt die Verschiedenheit dieser 3 Säuren darin, dass sie ein verschiedenes Salzradical, nämlich PO^6, PO^7 oder PO^8 enthalten, von welchen das erste 1, das zweite 2, das dritte 3 At. Wasserstoff oder Metall bindet.

4. Die Theorie erklärt, warum 1 At. Basis so viel Atome Säure zur Bildung eines normalen Salzes nöthig hat, als sie Atome Sauerstoff enthält, weil jedes Atom Sauerstoff der Basis sich mit 1 At. Wasserstoff der Säure ausgleicht. So viel Atome Salzradical hierbei frei geworden sind, so viel treten an das Metall. Dieses ergibt sich aus folgender beispielsweiser Uebersicht:

	Gewöhnl. Formel		Sulfan-Formel	Entsprechende Chlorverbind.
Schwefelsaures Quecksilberoxydul	Hg^2O,SO^3	=	$2Hg,SO^4$ . . .	$2Hg,Cl$
Schwefelsaures Eisenoxydul . .	FeO,SO^3	=	Fe,SO^4	Fe,Cl
Schwefelsaures Eisenoxyd . . .	$Fe^2O^3,3SO^3$	=	$2Fe,3SO^4$ . .	$2Fe,3Cl$
Schwefelsaures Zinnoxyd . . .	$SnO^2,2SO^3$	=	$Sn,2SO^4$ . . .	$Sn,2Cl$

5. Die Zersetzungen der Sauerstoffsalze durch die Haloidsalze erklären sich einfach aus einer Zersetzung durch doppelte Affinität, z. B. die des Chlorbaryums durch schwefelsaures Kali: $BaCl + K,SO^4 = Ba,SO^4 + KCl$.

6. Bei dieser Theorie erklärt sich der Isomorphismus des schwefelsauren Natrons mit dem übermangansauren Baryt. CLARK (S. 87).

7. SCHRÖDER findet die Binarsalz-Theorie mehr im Einklang mit seiner Volum-Theorie, als die gewöhnliche.

Gegen die Binartheorie der Salze spricht Folgendes:

1. Sie nimmt die Existenz vieler Verbindungen an, die wir für sich nicht kennen, z. B. SO^4, NO^6, PO^6, PO^7, PO^8 u. s. w., und überladet daher die Chemie mit einer Menge von hypothetischen Substanzen.

2. Nicht alle Sauerstoffsäuren gehen mit dem ersten Atom Wasser eine solche Verbindung ein, die man für eine Verbindung von Wasserstoff mit Salzradical zu halten berechtigt wäre; so ist bei Kohlensäure, Chromsäure u. s. w. kein solches Hydrat bekannt, welches man als H,CO^3 oder als H,CrO^4 u. s. w. ansehen könnte; hier werden also sogar die Verbindungen dieser Salzradicale mit Wasserstoff hypothetisch.

3. Es lässt sich nicht wohl absehen, wo die Gränze dieser Binartheorie liegen soll. Werden nicht *alle* Sauerstoffsalze darunter begriffen, so gewährt sie nicht den verheifsenen Nutzen, die Amphid- und Haloid-Salze zu einer Classe gleich zusammengesetzter Verbindungen zu vereinigen. Dehnt man die Theorie, wie es die Consequenz verlangt, auf alle Salze aus, so hat man nicht blofs kieselsaures Natron, NaO,SiO^2, zu betrachten als Na,SiO^3, und ebenso auch bei den Salzen der schwächsten Säuren zu verfahren, sondern auch den Spinell, $3MgO,Al^2O^3$, zu betrachten als $3Mg,Al^2O^6$, das Kalihydrat, KO, HO, als K,HO^2, kurz diese Theorie auf alle bisherige Verbindungen der zweiten Ordnung anzuwenden und damit unnöthigerweise eine Masse von hypothetischen Verbindungen zu schaffen und eine chemische Sprachverwirrung hervorzurufen. Wenn es ferner erlaubt ist, die Formel der einfachen Salze auf diese Weise umzuwandeln, so kann dieses mit gleichem Rechte bei den Doppelsalzen versucht werden. Man kann $KO,SO^3 + ZnO,SO^3$ auch schreiben: $K + Zn,2SO^4$, und erhält so eine Verbindung von K mit einem Salzradical, welches sich von den übrigen blofs durch einen Bestandtheil mehr unterscheidet. Aber dass diese Formel nicht der richtige Ausdruck von der Verbindungsweise der Stoffe ist, wird wohl allgemein zugegeben werden; aber auch die Formel KO,SO^3 möchte einen richtigeren Blick in die Zusammensetzung des schwefelsauren Kalis gewähren, als die Formel K,SO^4.

4. GRAHAM (*Lehrb.* 2, 147) macht selber auf den misslichen Umstand aufmerksam, dass 1 At. Kali mit 1 und 2 At. Schwefelsäure verbindbar ist. a) $KO,SO^3 = K,SO^4$; b) $KO,2SO^3 = K,S^2O^7$. Man ist also

genöthigt, für diese 2 Salze 2 verschiedene Salzradicale anzunehmen. So verbindet sich 1 At. Kali mit 1, 2 und 3 At. Chromsäure, und man hat nach der Binartheorie CrO^4, Cr^2O^7 und Cr^3O^{10}, also 3 verschiedene Radicale.

5. Der Binartheorie gemäfs hat man unter Säuren alle die Wasserstoffverbindungen zu verstehen, welche sich mit Metalloxyden in Wasser und in die Verbindung ihres Radicals mit dem Metall zersetzen, z. B. HCl mit NaO in HO und NaCl; desgl. $3H,PO^8$ mit 3NaO in 3HO und Na^3,PO^8. Aber dann mufs man nicht blofs Phosphorwasserstoff und Arsenikwasserstoff (H^3P und H^3As) als 3basische Säuren betrachten, denn H^3P bildet mit 3CuO : 3HO und Cu^3P, sondern sogar das Ammoniak, H^3N, welches sich mit mehreren Metalloxyden, wie 3HgO, in 3HO und Hg^3H zersetzt!

6. Die Annahme, dass Kalium und andere mit grofser Affinität gegen Sauerstoff begabte Metalle mit SO^4, NO^6 u. s. w. zusammenbestehen können, ohne diesen Verbindungen Sauerstoff zu entziehen, ist unwahrscheinlich; betrachtet man vollends das Kalihydrat, KO,HO, als K,HO^2, so müsste sogar das Wasserstoffhyperoxyd neben Kalium unzersetzt bestehen können. Es wird hier eine ungeheure Affinität zwischen K und SO^4, NO^6 u. s. w. vorausgesetzt, welche die des K zu O überwiegt.

7. Man bezeichnet es sonst als einen Unterschied der unorganischen Säuren von den organischen, dass erstere ein einfaches Radical halten, wie Cl,S u. s. w., letztere ein zusammengesetztes, wie C^2N u. s. w. Mit der Annahme der Binartheorie geht diese Unterscheidung verloren.

8. Einwendungen aus der Wärmelehre genommen von Hess s. (*Pogg.* 53, 499). — Auch Persoz (*Chim. molecul* 815) führt mehrere Gründe dagegen an.

Ohne Zweifel haben die Verfechter der Binartheorie selbst diese Schwierigkeiten anerkannt; wenigstens findet sich diese Theorie nirgends im Einzelnen vollständig durchgeführt.

ERSTE UNTERABTHEILUNG.

NICHTMETALLISCHE EINFACHE STOFFE.

Die Nichtmetalle, Ametalle, Berzelius's Metalloide, sind bei gewöhnlicher Temperatur und Luftdruck theils gasförmig: Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Chlor und ohne Zweifel auch Fluor; theils tropfbar-flüssig: Brom; theils fest: Kohlenstoff, Boron, Phosphor, Schwefel, Selen und Iod. Die festen sind entweder durchsichtig: Kohlenstoff, Phosphor, Schwefel; theils nur sehr wenig durchscheinend und dabei metallglänzend: Selen, Iod; theils undurchsichtig: Boron (welches bis jetzt nur in staubiger Gestalt erhalten wurde). Alle im tropfbaren oder festen Zustande sich darstellende Nichtmetalle sind Isolatoren der Elektricität.

Nach ihren chemischen Verhältnissen lassen sie sich eintheilen:

1. In elektronegativere, die *Oxygenoide, Chloroide* oder *Zünder:* Sauerstoff, Fluor, Chlor, Brom, Iod, Selen, Schwefel.

2. In elektropositivere, die *Inflammabilien* oder *Metalloide im engeren Sinne:* Phosphor, Boron, Kohlenstoff, Wasserstoff.

3. Der Stickstoff bleibt vermöge seines eigenthümlichen Verhaltens für sich.

Erstes Capitel.

SAUERSTOFF.

PRIESTLEY *Exper and Observ. on differ. kinds of air.* London 1775—1777. 2, 29; 3, 1.
— *Exper. and Observ. relating to various branches of natural Philosophy.* London 1779. 1, 192.

SCHEELE *Abhandlung von der Luft und dem Feuer.* Ups. u. Leipz. 1777.
— neue Bemerkungen. *Crell Ann.* 1785. 2, 229 u. 291.

LAVOISIER's Abhandlungen. *Crell chem. J.* 4, 140; 5, 125. — *Crell chem Ann.* 1786. 1, 33 u. 136; — 1788. 1, 354, 441, 528, 550 u. 552; 2, 55, 262, 431 u. 433: — 1789. 1, 145, 162, 260 u. 323; 2, 68, 145 u. 433; — 1790. 1, 69 u. 518; — 1791. 1, 71.
— *System der antiphlogistischen Chemie, übers. v.* HERMBSTÄDT. 1803. 1, 29 bis 122.

BERZELIUS über die elektrochemische Verbrennungs-Theorie. *Schw.* 6, 119.
— *Lehrbuch der Chemie,* Aufl. 3, B. 5. S. 46.

GROTTHUSS über Verbrennung. *Gilb.* 33, 212. — *Schw.* 4, 238. — *Gilb.* 58, 345. — *Gilb.* 69, 241.

H. DAVY über die Flamme. *Schw.* 20, 134 u. 175; auch *Gilb.* 56, 113 u. 225.

WALDEN über die Flamme. *Phil. Mag. J.* 13, 86, auch *J. pr. Chem.* 15, 223.

Einleitung der Verbrennung durch Platin u. s. w.: ERMAN, *Abhandl. der Akad d Wissensch. in Berlin für* 1818 u. 1819. S. 368. — DÖBEREINER, *Schw.* 34, 91; — 38, 321 (auch *Gilb* 74, 269); *Schw* 39, 159; — 42, 60; — 63, 485; — *Kastn. Arch.* 2, 225; — ferner: Ueber neuentdeckte höchst merkwürdige Eigenschaften des Platins u. s. w. Jena 1823. — DULONG u. THÉNARD, *Ann. Chim. Phys.* 23, 440; auch *Gilb.* 76, 83. — *Ann. Chim. Phys.* 24, 380; auch *Schw.* 40, 229; *Gilb* 76, 89; *Kastn. Arch.* 1, 81. — PLEISCHL, *Schw.* 39, 142, 201 u. 351 (letzteres auch *Gilb.* 76, 98); *Repert* 17, 97. — C. G. GMELIN, *Schw.* 38, 515. — PFAFF, *Schw.* 40, 1. — DANA, *Sill. am. J.* 8, 198; auch *Schw.* 43, 380. — SCHWEIGGER, *Schw.* 39, 223; — 40, 10 u. 237. — KARMARSCH, *Gilb.* 75, 83. — CHLADNI, *Gilb* 61, 346; — 75, 98. — STRATINGH, *Repert.* 21, 410. — VAN DYK, *Repert.* 21, 235. — WÖHLER, *Berzelius 4ter Jahresber.* 69. — TURNER, *Ed. Phil. J.* 11, 99; — 12, 311; der Anfang auch *Pogg.* 2, 210. — W. HENRY, *Ann. Phil.* 21, 364; 25, 416. — W. CHARLES HENRY, *Phil. Mag. J.* 6, 354; auch *J. pr. Chem.* 5, 109; Ausz. *Pogg.* 36, 150. — *Phil. Mag. J.* 9, 324; auch *Pogg* 39, 385, auch *J. pr. Chem.* 9, 347. — GRAHAM, *N Quart. J. of Sc.* 6, 354. — FARADAY, *Pogg.* 33, 149. — DELARIVE u. MARCET, *Ann. Chim. Phys.* 39, 328. — DELARIVE, *Pogg.* 46, 489 u. 492; — *Pogg.* 54, 386 u. 397.

Säureerzeugender Stoff, Oxygène, Oxygenium (LAVOISIER); und, sofern er als Gas erscheint: *Sauerstoffgas, Lebensluft* (CONDORCET), *reine Luft, Feuerluft* (SCHEELE), *dephlogistisirte Luft* (PRIESTLEY), *Gas oxygène, Gas oxygenium.*

Geschichte. Die ältern Chemiker hielten die atmosphärische Luft für eine einfache Materie. SCHEELE und PRIESTLEY fanden, dass sie aus zwei verschiedenen Luftarten bestehe, von welchen blofs die eine im Stande sei, die Verbrennung brennbarer Körper zu bewirken, und das Leben der Thiere zu unterhalten, und es gelang PRIESTLEY 1774, und SCHEELE, dem PRIESTLEY's Entdeckung unbekannt geblieben war, 1775, diesen zur Verbrennung und zur Respiration dienenden Theil der Luft, das Sauerstoffgas, für sich darzustellen. LAVOISIER zeigte hierauf, dass die Verbrennung der Körper in einer Verbindung derselben mit dem im Sauerstoffgase enthaltenen Sauerstoff bestehe, und gründete hierauf eine einfache *Verbrennungstheorie*, die *antiphlogistische*, durch welche die ungefähr ein Jahrhundert hindurch angenommen gewesene *phlogistische Verbrennungstheorie* von BECHER und STAHL, nach welcher die brennbaren Körper beim Verbrennen nichts aufnehmen, sondern eine hypothetische Materie, das *Phlogiston*, verlieren sollten, über den Haufen geworfen wurde. GROTTHUSS und vorzüglich H. DAVY erweiterten die Kenntniss von der Natur des Verbrennungsprocesses und vorzüglich der Flamme. E. DAVY's Entdeckung eines Platinpräparats, welches bei gewöhnlicher Temperatur die Verbrennung des Weingeistes veranlasst, und eine ähnliche Beobachtung von ERMAN leitete DÖBEREINER zu der Entdeckung, nach welcher fein vertheiltes Platin schon bei gewöhnlicher Temperatur die Verbrennung einiger gasförmigen Stoffe zuwege bringt.

Vorkommen. Der Sauerstoff ist von allen Stoffen der in der gröfsten Menge vorkommende; er macht wenigstens $^1/_3$ von unserer festen Erde aus, da sie, so weit wir sie kennen, gröfstentheils aus Metalloxyden und Sauerstoffsalzen besteht. Das Wasser enthält 0,89, und die Luft 0,23 dem Gewicht nach von diesem Stoffe; auch findet er sich in den meisten organischen Verbindungen.

Darstellung. **1. Durch Erhitzen von chlorsaurem Kali bis zum schwachen Glühen.** — Hierbei verwandelt sich $KO,Cl^{1}O^{5}$, unter Entwicklung von O^6 (39 Proc.), in KCl. Man erhitzt das Salz über Kohlen oder Weingeist in einer mit einem Gasentwicklungsrohr verbundenen Glasretorte (*App.* 34), welche nach BUCHOLZ (*Schw.* 6, 219) nur zu $^1/_{16}$ mit dem Salz gefüllt wird, weil es sich nach dem Schmelzen stark aufbläht, daher auch die Erhitzung nicht zu rasch gesteigert werden darf; GAY-LUSSAC u. v. HUMBOLDT befeuchten das Salz schwach mit Wasser, damit die sich zuerst entwickelnden Wasserdämpfe die Luft des Gefäfses austreiben. Das aus chlorsaurem Kali erhaltene Gas ist das reinste.

2. Durch Glühen von Quecksilberoxyd. — HgO zerfällt in Quecksilberdampf, der sich im kälteren Theil des Apparats verdichtet, und in (8 Proc.) Sauerstoffgas. Wegen der hier nöthigen höheren Temperatur ist es gut, die Retorte (*App.* 34) zuvor mit Lehmen, der mit Kuhhaaren gemengt ist, zu beschlagen. Dem Sauerstoffgas kann Untersalpetersäuredampf beigemengt sein, wenn das Quecksilberoxyd noch Salpetersäure enthielt.

3. Durch heftiges Rothglühen von gepulvertem Braunstein. — Unter Braunstein werden mehrere natürliche Oxyde des Mangans zusammenbegriffen. Das geeignetste zur Sauerstoffgas-Bereitung ist der *Pyrolusit*, MnO^2; 3 At. desselben = Mn^3O^6, zerfallen in zurückbleibendes Mn^3O^4 und in O^2 (12,3 Proc.), welches entweicht; er ist krystallisch und giebt ein graues Pulver. Der *Manganit*, Mn^2O^3,HO, ist auf gleiche Art krystallisirt, giebt aber ein braunes Pulver; 3 At. desselben = Mn^6O^9, 3HO zerfallen in Mn^6O^8, und in 1 At. Sauerstoff (also blofs 3 Proc.),

welcher mit dem Wasserdampf entweicht. Der *Braunit* oder das *Hartmangan*, Mn^2O^3, ist unkrystallisch, dicht und hart; 3 At. $= Mn^6O^9$ geben Mn^6O^8 und 1 At. (3,4 Proc.) Sauerstoffgas. — Die wirkliche Ausbeute an Sauerstoffgas ist immer geringer, weil das Braunsteinerz fremdartige Körper beigemengt enthält. Durch den häufig beigemengten kohlensauren Kalk wird das Sauerstoffgas mit kohlensaurem Gas verunreinigt. Auch hält mancher Braunstein, vorzüglich der Braunit, Kohlenstoff, welcher sich im Anfang des Glühens, mit Sauerstoff verbunden, als kohlensaures Gas entwickelt, daher ist das aus Braunstein erhaltene Sauerstoffgas durch Schütteln mit Kalkmilch von der Kohlensäure zu befreien.— Als Gefäfs zum Glühen des Braunsteins dient am besten ein Kolben von Gusseisen oder Schmiedeisen (*App.* 35), welchen man mit dem Braunsteinpulver fast ganz füllen kann. In seine Oeffnung ist ein eisernes Rohr eingeschliffen, welches, mit Lehm überstrichen, fest eingetrieben, und aufsen mit Gyps verkittet wird. Damit der Gyps nicht durch zu starke Erhitzung abfalle, umgibt man das eiserne Rohr bis zum Gyps mit Fliefspapier, und lässt fortwährend mittelst der Träufelflasche (*App.* 36) Wasser darauf tröpfeln. Für kleine Mengen Sauerstoffgas dient ein kurzer, unten zugeschweifster Flintenlauf, mit Gasentwickelungsrohr verbunden (*App.* 37). Auch dienen nicht zu grofse beschlagene Glasretorten (*App.* 34), die jedoch ein höchst allmäliges Erhitzen verlangen. Verwerflich sind irdene Retorten, welche theils schon in der Kälte poros sind, wie man dieses erkennt, wenn man sie unter Wasser taucht und Luft einbläst, theils in der Glühhitze poros werden. Durch die Poren entweicht Sauerstoffgas und tritt dagegen kohlensaures und Stick-Gas hinein (S. 24).

4. Durch Erhitzen von Braunstein mit gleichviel Vitriolöl. — Während bei dem Glühen des Braunsteins für sich Mn^3O^4 zurückbleibt, so verwandelt sich der mit Schwefelsäure erhitzte Braunstein in MnO, SO^3; er entwickelt daher auf leztere Art mehr Sauerstoff. Der Pyrolusit, MnO^2, gibt hierbei mit HO,SO^3, aufser Wasserdämpfen, 1 At. (18,3 Proc.) Sauerstoffgas (Sch 16); 1 At. Manganit, Mn^2O^3,HO, giebt 1 At. (9 Proc.) und 1 At. Braunit, Mn^2O^3, gibt 1 At. (10 Proc.) Sauerstoffgas. Das zuerst auftretende Sauerstoffgas hält oft Chlor beigemengt, theils weil der Braunstein oft Chlorcalcium, theils weil das Vitriolöl oft Salzsäure enthält, A. Vogel (*J. pr. Chem.* 1, 446); dieses Chlor wird jedoch von Sperrwasser, und noch schneller von Kalkmilch absorbirt. — Am besten dient eine unbeschlagene Glasretorte (*App.* 34), in welche man das Braunsteinpulver, dann das Vitriolöl bringt, so dass diese höchstens die Hälfte der Retorte einnehmen. Erst wenn durch anhaltendes Schütteln das Pulver völlig mit dem Vitriolöl gemengt ist, wird die Erhitzung vorgenommen. Die Retorte ist auf einem Dreifufs in den obern Theil des Windofens eingesenkt, und das Feuer, so wie der Zug werden nur sehr allmälig vermehrt, endlich bis zum Glühen des unteren Theils der Retorte. Dieselbe wird fast immer, ehe noch die Zersetzung vollständig ist, durch das sich auf dem Boden fest ansetzende und wahrscheinlich in der Hitze stärker ausdehnende schwefelsaure Manganoxydul zersprengt, daher diese Methode nicht ganz so vortheilhaft ist, wie sie nach der Berechnung erscheint. Eisengefäfse sind hier nicht anwendbar.

5. Durch Glühen des Salpeters. — Der Salpeter, KO,NO^5, über seinen Schmelzpunct hinaus erhitzt, verwandelt sich zuerst, unter Verlust von 2 At. O (= 15 Proc.) in salpetrigsaures Kali, KO,NO^3; bei stärkerem Erhitzen zersetzt sich auch dieses und entwickelt ein Gemenge von Stickgas und Sauerstoffgas. Da die den Wandungen des Gefäfses zunächst liegenden Theile am meisten erhitzt werden, so schreitet an ihnen die Zersetzung rascher fort, besonders weil sich die Kieselerde des Gefäfses das Kali des Salpeters aneignet, und sämmtliche Salpetersäure in Gestalt von Stickgas und Sauerstoffgas austreibt. Daher ist das Sauerstoffgas des Salpeters gleich vom Anfange an mit Stickgas verunreinigt, dessen Menge jedoch mit der fortschreitenden Erhitzung

immer mehr zunimmt, und daher zu genaueren Versuchen untauglich. Es dienen hierzu beschlagene oder unbeschlagene Retorten von Glas oder Irdenzeug.

Die Methoden 3 und 4 liefern das Sauerstoffgas am wohlfeilsten und zugleich bei richtigem Verfahren und Entfernung der Kohlensäure sehr rein. Das Sauerstoffgas kann über Wasser oder Quecksilber aufgefangen werden.

Allgemeine Regeln für das Sammeln und Aufbewahren der Gase.

Da das Gefäfs, in welchem das Gas entwickelt wird, Luft enthält, so fängt man das Gas erst auf, wenn man annehmen kann, dass die Luft ganz oder gröfstentheils ausgetrieben ist. Man leitet das Gas aus dem Gasentwicklungsgefäfs mittelst eines gekrümmten Rohrs, des Gasleitungsrohrs, z. B. c (*App.* 34, 35, 37) unter eine Flüssigkeit. Das Gasleitungsrohr besteht aus Glas oder Blei, welches sich durch seine Biegsamkeit empfiehlt; doch kann man auch das gläserne Rohr biegsam erhalten, wenn man es aus 2 Stücken zusammensetzt, die durch eine Federharzröhre verbunden sind. Man leitet das Gas in eine solche Flüssigkeit, welche dasselbe nicht reichlich verschluckt, z. B. kaltes oder heifses Wasser, Salzwasser, Quecksilber, Oel. Ueber der Ausmündung des Gasentwicklungsrohrs befindet sich ein mit derselben Flüssigkeit gefülltes umgestülptes Gefäfs, z. B. eine Flasche, so dass die austretenden Gasblasen im Gefäfse in die Höhe steigen und die Flüssigkeit verdrängen. Ist die Flüssigkeit eine wässrige, so lässt man von ihr in der Regel im Halse der Flasche, die man mit einem Korkstöpsel verschliefst, eine 1 bis 2 Zoll hohe Schicht und hebt die Flasche auf, den Stöpsel nach unten. So kann das Sauerstoffgas, wenn es durch Zunahme der Temperatur gröfsere Elasticität erhält, nicht durch die Oeffnung entweichen; auch bleibt der Stöpsel gequollen und hindert den Eintritt der Luft, wenn in der Kälte die Elasticität des Gases abnimmt. Beim Auffangen der Gase über Quecksilber sind Glasstöpsel, gut mit Talg bestrichen, anzuwenden, die sich auch bei Wasser eignen.

Man kann auch das Sauerstoffgas und andere nicht reichlich vom Wasser verschluckbare Gase im *Gashalter* (*App.* 38) bewahren. Ein hohler Cylinder aus Kupferblech ist durch die Scheidewand f g in 2 ungleiche Theile getrennt, von welchen der obere kleinere offen ist. Aus dem obern geht eine an beiden Enden offene Röhre a b fast bis auf den Boden des unteren Theils. e ist eine weite, mit einer Schraube verschlossene Oeffnung. Die mit einem Hahnen versehene Röhre c d dient zum Herauslassen des Gases. — Man verschliefst zuerst e, öffnet c d, und füllt die obere Abtheilung mit Wasser. Dieses ergiefst sich durch a b in die untere Abtheilung und füllt sie aus, während die Luft durch c d entweicht. Nach vollständiger Füllung der unteren Abtheilung verschliefst man c d, öffnet e und senkt in die Oeffnung das Gasentwicklungsrohr. Im Verhältniss, als aus diesem das Gas im Behälter aufsteigt und sich unter der Scheidewand f g sammelt, fliefst das Wasser aus e ab. Den Stand der Flüssigkeit erkennt man an der Glasröhre h, welche oben und unten mit der untern Abtheilung in Verbindung steht. Nach hinreichender Füllung zieht man die Gasentwicklungsröhre heraus, schraubt e zu, und füllt die obere Abtheilung mit Wasser, damit bei eintretender Temperaturerniedrigung nicht oben Luft durch a b zum Gase gelange. Soll dieses Gas aus c d ausströmen, so hat man blofs den Hahnen von c d zu öffnen, während die obere Abtheilung voll Wasser gehalten wird. Soll das Gas unter einem stärkeren Drucke ausströmen, so schraubt man auf die Oeffnung a den mit einer Röhre versehenen Trichter i, und hält diesen voll Wasser.

Eigenschaften. Farbloses Gas. Spec. Gew. (S. 248) *). Lichtbrechende Kraft (S. 98). — Brennende Körper brennen in ihm viel lebhafter, als in der Luft; ein glimmender Span entflammt sich darin mit schwacher Verpuffung. Stickoxydgas bildet mit ihm gelbrothe Dämpfe. — Es ist geschmack- und geruchlos. — Thiere sollen in diesem Gase länger leben, als in einem gleichen Volum Luft eingeschlossen.

Verbindungen. Der Sauerstoff ist mit sämmtlichen übrigen einfachen Stoffen verbindbar, einen noch weniger bekannten, das Fluor, ausgenommen. Die meisten Stoffe, und vorzüglich die elekropositivern haben zu keinem andern Stoffe eine so grofse Affinität, wie zum Sauerstoff, und entwickeln bei ihrer Verbindung mit ihm Wärme und Licht. Eine solche von Feuerentwicklung begleitete Verbindung des Sauerstoffs mit andern Stoffen ist die *Verbrennung, Combustion.* Der Sauerstoff ist hierbei der *comburirende, zündende* Stoff, der andere Körper der *combustible, brennbare.* Die dem Sauerstoff ähnlichsten Stoffe, nämlich das Iod, Brom und Chlor (und ohne Zweifel auch das Fluor), so wie der Stickstoff, zeigen geringe Affinität gegen den Sauerstoff, sind nur schwierig, ohne merkliche Wärmeentwicklung, mit ihm verbindbar, und lassen sich daher nicht als brennbare Stoffe betrachten.

Die Verbindung des Sauerstoffs mit den übrigen Stoffen erfolgt nicht in allen Fällen, wo Berührung statt findet; sie wird oft erst durch Wärme, Licht, Elektricität, Compression oder Ausdehnung, oder durch die Berührung mit Platin oder einigen anderen Metallen, oder mit einer bereits im Oxydationsprocess befindlichen Materie veranlasst. Vergl. (S. 36—39).

Die wenigsten Stoffe sind bei gewöhnlicher *Temperatur* mit Sauerstoff verbindbar, und auch diese nicht bei einer gewissen noch niedrigern. — Die Temperatur, welche erforderlich ist, um die Verbindung der Stoffe mit dem Sauerstoff einzuleiten, oder der *Verbrennungspunct*, ist nicht nur je nach den verschiedenen Stoffen verschieden, sondern auch bei denselben, je nachdem die Verbindung eine langsame oder eine rasche sein soll. So zeigt Phosphor die langsame Verbindung mit Sauerstoff, oder die *langsame Verbrennung* schon bei 25°, die *rasche* erst bei 60°, und die Kohle verbrennt langsam noch unter der Glühhitze.

Das *Licht* veranlasst nur in wenigen Fällen die Verbindung des Sauerstoffs mit brennbaren Stoffen; ob es hierbei als solches wirkt, oder durch die Wärme, die es hervorruft, ist noch unentschieden (S. 164—166).

Stickstoff lässt sich nur unter gewissen Umständen durch Temperaturerhöhung mit Sauerstoff vereinigen, Chlor, Brom und Iod gar nicht durch Erhitzung, sondern nur durch Substitution.

---

*) Es ist hier (S. 248) ein Druckfehler zu berichtigen: Statt 1,1057 BD lies 1,1057 DB, denn diese Bestimmung ist nicht die von Berzelius u. Dulong, sondern die von Dumas u. Boussingault.

Die meisten durch *Elektricität* bewirkten Verbrennungen sind aus der dabei gegebenen Wärme zu erklären, jedoch nicht die Verbindung des Stickstoffs mit Sauerstoff (S. 380).

Compression des Sauerstoffgases scheint blofs dann eine Verbrennung zu veranlassen, wenn sie rasch erfolgt, und daher mit Wärmeentwicklung verknüpft ist (S. 267). Doch fand Thenard (*Ann. Chim. Phys.* 44, 181), dass sich Holz in Sauerstoffgas unter gewöhnlichem Luftdruck erst bei 350° entzündet, dagegen unter einem Druck von 2,6 Meter schon unter 252°. — Dagegen zeigt Phosphor in Sauerstoffgas oder Luft die langsame Verbrennung noch bei einer um so niedrigeren Temperatur, je verdünnter sie sind, und ein Gemenge von Phosphorwasserstoffgas und Sauerstoffgas, welches bei gewöhnlichem Lufdruck einer Temperatur von 116,7° zur Entzündung bedarf, entzündet sich nicht bei 15facher Verdichtung bei 18°, dagegen schon bei 20°, wenn das in einer geneigten Glasröhre über Quecksilber befindliche Gemenge durch senkrechtes Stellen der Röhre ausgedehnt wird. — Auch fand Döbereiner (*J. pr Chem.* 1, 114), dass ein Gemenge von gleichen Maafsen Sauerstoff-, Wasserstoff- und Stick-Gas in einer Verpuffungsröhre durch einen elektrischen Funken jedesmal entzündet wird, wenn die Röhre unten offen, oder blofs mit Wasser gesperrt ist, aber nicht immer, wenn sie durch einen Stöpsel verschlossen ist, wo die Zusammenpressung die Fortpflanzung der Entzündung zu erschweren scheint.

Platin und einige andere Metalle: Befindet sich ein Gemeng aus Sauerstoffgas und einem brennbaren Gase in Berührung mit verschiedenen festen Körpern, so geht die Verbindung zwischen Sauerstoff und dem Substrat des brennbaren Gases an der Oberfläche der festen Körper schon bei niederer Temperatur vor sich; es erfolgt hier eine langsame Verbrennung. Durch diese wird die Temperatur des festen Körpers gesteigert, so dass hierdurch der Verbrennungsprocess nicht blofs beständig unterhalten, sondern beschleunigt wird. Endlich kann hierbei der feste Körper eine so hohe Temperatur annehmen, dass mittelst derselben eine rasche Verbrennung bewirkt wird. Je mehr Oberfläche das Metall darbietet, desto auffallender ist seine Wirkung.

So fand schon H. Davy, dass ein Gemenge aus Sauerstoffgas oder Luft einerseits, und Wasserstoff-, Kohlenoxyd-, ölerzeugendem, Cyan-, Blausäure-, Weingeist-, Aether-, Steinöl- oder Terpenthinöl-Gas andrerseits an einem feinen Platinblech oder spiralförmig gewundenen feinen Platindrath, welche nicht bis zum Glühen erhitzt sind, zur langsamen Verbrennung gelangt, dass durch die hierbei entwickelte Wärme das Platin zum lebhaften Glühen kommt, und bei gewissen Gasen zuletzt eine rasche Verbrennung eintritt. Auch fand er, so wie schon früher Grotthuss, dass das Gemenge aus Sauerstoffgas und Wasserstoffgas, in einer Glasröhre nicht ganz bis zum Glühen erhitzt, sich, ohne bemerkliche Feuerentwicklung, innerhalb einer oder mehrerer Minuten zu Wasser verband. Erman zeigte, dass der Platindrath blofs die Temperatur von 50 bis 51° C. zu haben braucht, um die Verbindung des Wasserstoffs mit dem Sauerstoff einzuleiten. Edm. Davy fand, dass sein Platinmohr (Platin, in einem noch zarter vertheilten Zustande, als es im Platinschwamm enthalten ist), mit Weingeist befeuchtet, an der Luft unter Verbrennung des Weingeistes erglüht. Endlich entdeckte Döbereiner, dass frisch geglühtes schwammiges Platin (wie es nach dem Glühen des Chlorplatin-Salmiaks zurückbleibt), schon in der Kälte erst die langsame, dann, unter günstigen Umständen, die rasche Verbrennung des mit Sauerstoffgas oder Luft gemengten Wasserstoffgases zuwege bringt. Aus Döbereiner's, Pleischl's und Dulong's u. Thénard's Versuchen ergibt sich, dass diese Eigenschaft, wiewohl in minderem Grade, so dass meistens die Temperatur etwas, jedoch nie bis zum Verbrennungspunct, erhöht werden muss, andern festen metallischen und nichtmetallischen Stoffen, wie dem Palladium, Rhodium, Iridium, Osmium, Gold, Silber, Kobalt, Nickel, der Kohle, dem Bimstein, Porcellan, Glas, Bergkrystall und Flussspath zukommt.

Zur Anstellung dieser Versuche bedient man sich folgender Weisen: 1. Schwammiges Platin, an das Ende eines Draths befestigt, hängt in einem Glaskolben, den man luftleer pumpt, und in welchen man dann das Gemenge von Sauerstoffgas und brennbarem Gas treten lässt. — 2. Ein solches Gasgemenge befindet sich über Quecksilber, und man schiebt das am Drath befestigte schwammige Platin zu ihm hinauf; oder man lässt ein Stück des schwammigen Platins für sich in dem Quecksilber in die Höhe steigen; formt man aus dünnem Thonbrei und Chlorplatin-Salmiak oder Salmiak und schwammigem Platin Kugeln, und glüht sie gelinde, so eignen sich diese am besten zu diesem Zwecke, und sind wiederholt anwendbar. — 3 Man leitet auf das in einer Glasschale oder einem Trichter befindliche schwammige Platin das mit Sauerstoffgas oder Luft gemengte Gas. — 4. Man befestigt den Platinschwamm an feinen Platindrath (zu diesem Zwecke kann man den Platindrath einigemal spiralförmig winden oder ein lockeres Netz daraus flechten, hierauf mit wenig Wasser zu einem dicken Brei angemachten Platin-Salmiak tragen und glühen); hiergegen leitet man den Strom eines brennbaren Gases, welches, mit der umgebenden Luft gemengt, mit dem Platin in Berührung kommt. — 5 Man wickelt feinen Platindrath 3 bis 8mal spiralförmig um einen dünnen Glasstab oder eisernen Stift, so dass sich die Windungen sehr nahe sind, nimmt ihn ab, und senkt sein unteres Ende in die Spitze einer Glasröhre, aus welcher das brennbare Gas heraus in die Luft tritt, oder man umgibt mit seinen untersten Windungen das Ende eines Dochts, welcher mit einer brennbaren und verdampfbaren Flüssigkeit, wie Weingeist, Aether, flüchtigem Oel in Berührung steht; oder man steckt auch das Ende des Drathes in die Mitte des Dochtes, oder in ein Haarröhrchen, in welchem die Flüssigkeit aufsteigt. Diese Einrichtung (5) dient für die *Lampe ohne Flamme* oder *Glühlampe*. Gewöhnlich entzündet man den Dampf bis zum Erglühen des Platindrathes und bläst dann die Flamme aus, wo der Drath zu glühen fortfährt. — 6. Man schmelzt ein Dreieck von feinem Platinblech (*Lamina*) mit seiner einen Ecke in einen feinen Glasstab, als Handhabe, und hält das (in einigen Fällen zu erhitzende) Blech über die Oeffnung, aus welcher brennbares Gas in die Luft tritt, oder über eine verdampfende Flüssigkeit, wie Weingeist oder Aether. — Je freier der Platinsalmiak von fremden Metallen, desto wirksamer ist er. — Wie mit dem Platin, so verfährt man mit den übrigen genannten Metallen.

Das Weitere s. bei den verschiedenen brennbaren Gasarten, vorzüglich bei Wasserstoff.

Auch wegen der Einwirkung einer sich oxydirenden Materie auf eine andere s. Wasserstoff.

Dass auch die feinere *mechanische Vertheilung* manche Stoffe fähig macht, bei niederer Temperatur zu verbrennen, zeigen folgende Erfahrungen: Reducirt man Kobalt-, Nickel- oder Eisenoxyd durch Wasserstoffgas bei einer nicht bis zum Glühen gehenden Temperatur von ungefähr 360°, oder erhitzt man kleesaures Eisen in verschlossenen Gefäfsen nicht ganz bis zum Glühen, wobei Eisen zurückbleibt (nach Döbereiner, *Schw.* 62, 96, und Böttger, *Beiträge* 2, 43, liefert kleesaures Eisenoxydul beim Glühen kein reines Eisen als Rückstand), so zeigt sich das erhaltene metallische Pulver bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft unter Erglimmen verbrennlich. Wendet man zu dieser Reduction Glühhitze an, oder wird das unter der Glühhitze reducirte Metall nachher in Wasserstoffgas geglüht, so zeigt sich keine so leichte Verbrennlichkeit, vielleicht, weil sich bei dieser Temperatur das Metall zu dichteren Massen vereinigt; ist jedoch dem Metalloxyd etwas Alaunerde oder Süfserde beigemengt, indem man seine mit Alaunerde- oder Süfserde-Salz gemischte Auflösung durch ein Alkali fällt, so zeigt es sich auch, wenn es bei nicht zu heftiger Glühhitze durch Wasserstoffgas reducirt wurde, an der Luft entzündlich, wohl weil die Zwischenlagerung der Erden, welche hierbei nicht reducirt werden, das Zusammenschweifsen des Metalls hindert, welche Erden übrigens hierbei nicht zu Metall reducirt werden. Das bei sehr

niederer Temperatur durch Wasserstoffgas reducirte Kupfer bedeckte sich auch einmal an der Luft mit Oxyd, jedoch ohne sich zu entzünden. Das durch Wasserstoffgas reducirte Eisen absorbirt mehrmals sein Volum an kohlensaurem Gase; hierdurch verliert es seine Entzündlichkeit, die es aber durch Erwärmen in Wasserstoffgas wieder erhält. Die leichte Entzündlichkeit lässt sich auf 2 Arten erklären: 1. Das durch Wasserstoffgas reducirte Metall behält einen Theil dieses Gases absorbirt; an der Luft veranlasst es dessen Verbindung mit Sauerstoff (nach Art des Döbereiner'schen Processes); und hierdurch wird so viel Wärme entwickelt, dass das Metall entzündet wird. Allein das durch Erhitzen von kleesaurem Eisenoxydul erhaltene Eisen kann kein Wasserstoffgas absorbirt enthalten; und, auch wenn man das Metall in Wasser wirft, dann das Wasser durch Verdampfen entfernt, zeigt sich noch Entzündung an der Luft. 2. Das der Luft dargebotene Metall absorbirt, gleich jedem andern porosen Körper, dieselbe auf mechanische Weise, und zwar vielleicht vorzüglich reichlich und heftig das Sauerstoffgas; die mit der Verdichtung desselben verbundene Wärmeentwicklung bewirkt die Entzündung. War das Meatll zuvor mit kohlensaurem Gase gesättigt, von dem es vielleicht mehr verschluckt, als von Sauerstoffgas, so kann es sich in der Luft nicht mehr erhitzen. Magnus. — So fand auch Wöhler verschiedene feine Gemenge von Kohle und verschiedenen Metallen noch unter der Glühhitze entzündlich.

Feuerentwicklung bei der Verbindung des Sauerstoffs mit brennbaren Stoffen. Kein Stoff entwickelt bei seiner Verbindung mit elektropositiven so viel *Wärme,* wie der Sauerstoff. Wegen der verschiedenen Mengen von Wärme, welche verschiedene Stoffe bei ihrer Verbrennung liefern (S. 259 bis 261). Die Wärmemenge, welche ein und derselbe brennbare Stoff bei seiner Verbindung mit Sauerstoff entwickelt, ist ohne Zweifel gleich grofs, die Verbrennung erfolge langsam oder schnell, sobald nur die Verbindung mit dem Sauerstoff nach demselben Verhältnisse erfolgt; nur ist in ersterem Falle, weil die Wärme, während des längeren Zeitraums, in dem sie sich entwickelt, mehr abgeleitet wird, die Intensität viel geringer, wodurch die Wärme oft unbemerklich wird. Man darf wohl annehmen, dass ein Stoff bei seiner Verbindung mit dem ersten Atom Sauerstoff mehr Wärme entwickelt, als bei der Aufnahme des zweiten Atoms u. s. w., so wie auch nach dem (S. 139) angeführten Gesetze die Affinität zum Sauerstoff abnimmt. — Hiermit stimmt allerdings Dulongs Angabe nicht überein, dass 1 Th. Sauerstoff bei seiner Verbindung mit Kohle 2688, und bei seiner Verbindung mit Kohlenoxyd 3031 Wärmemengen liefert (vgl. S. 261 oben). — Tritt an den Stoff A gebundener Sauerstoff an den Stoff B, so entwickelt sich hierbei weniger Wärme, als wenn sich freier Sauerstoff mit B vereinigte, und zwar beträgt wohl dies Weniger genau so viel, als sich Wärme bei der Verbindung des Sauerstoffs mit A entwickelte. Der an Stickstoff, Iod und Chlor gebundene Sauerstoff entwickelt bei seinem Uebertritt an andere Materien am meisten Wärme, weil er bei seiner Verbindung mit diesen 3 Stoffen keine oder höchst wenig Wärme zu entwickeln scheint.

Die Menge von *Licht* dagegen ist bei einerlei Menge des verbrennenden Stoffes je nach der Schnelligkeit der Verbindung höchst verschieden. Sobald die Verbindung so langsam erfolgt, dass die sich entwickelnde Wärme nicht hinreicht, die Berührungsstelle zwischen brennendem Körper und Sauerstoff bis zum Glühpunct zu erhitzen, zeigt sich in der Regel gar kein Licht. Nur der langsam verbrennende Phosphor und das leuchtende Holz und mehrere andere organische Körper (S. 173 bis 184) machen hiervon eine Ausnahme. Je höher sich dagegen durch rasche Verbrennung die Temperatur über den Glühpunct steigert, desto mehr Licht strahlt dieselbe Menge des verbrennenden Körpers aus. — Das Steinkohlengas giebt am meisten Licht, wenn man die Flamme so grofs macht, als es geschehen kann, ohne dass Rufs unverbrannt bleibt. Speist man einen Argand'schen Brenner in 1 Stunde mit $1\frac{1}{2}$ C. Fufs Leuchtgas, so gibt er so viel Licht, wie 1 Kerze; bei 2 C. Fufs so viel wie 4 Kerzen, und bei 3 C. Fufs in der Stunde gibt er so viel Licht, wie 10 Kerzen; also gibt die doppelte Gasmenge 10mal mehr Licht. GRAHAM (*Lehrb.* 2, 105).

Das sich bei der Verbrennung einstellende Feuer erscheint entweder als ein *Glühen,* wenn der verbrennende Körper vor dem Verbrennen nicht in elastisch-flüssigen Zustand übergeht; oder als eine *Flamme*, wenn er sich zuvor in Dampf oder Gas verwandelt. Im erstern Falle tritt die Wärme, welche sich da entwickelt, wo das Sauerstoffgas den festen oder tropfbaren Körper, wie Kohle oder Eisen, berührt, in diesen über und erhitzt ihn zum Glühen. — Je nach dem Grade der Glühhitze zeigt das ausstrahlende Licht eine verschiedene Farbe. Schwach glühende Kohlen leuchten dunkelroth (*Kirschrothglühhitze, dunkle* oder *schwache Glühhitze*). stärker glühende gelbroth (*helle* oder *starke Rothglühhitze*), hierauf folgt Glühen mit gelbem Lichte (*schwache Weifsglühhitze*), dann mit gelbweifsem, dann mit grünlichweifsem, dann mit bläulichweifsem, höchst blendendem Lichte (*starke Weifsglühhitze*).

Hat der brennbare Stoff elastische Form, es sei ursprünglich, oder wegen der zum Verbrennen nöthigen Erhitzung, so entwickelt sich das Feuer an der Gränze zwischen Sauerstoffgas und brennbarem Gas und hauft sich in der neuen Verbindung, so wie in den zunächst befindlichen Theilen des noch unverbundenen Sauerstoffgases und brennbaren Gases an, und das Glühen dieser elastischen Flüssigkeiten stellt sich als *Flamme* dar. Die Hitze der Flamme geht oft weit über die gewöhnliche Weifsglühhitze, denn nach H DAVY wird ein feiner Platindrath, 0,05 Zoll von einer Weingeistflamme entfernt, noch weifsglühend. — Die Flamme besteht aus einem innern, dunkeln, minder heifsen Raum, mit der brennbaren elastischen Flüssigkeit gefüllt, und aus einer glühenden Hülle, welche die Gränze bezeichnet, an welcher sich brennbarer Stoff und Sauerstoff berühren, und unter Feuerentwicklung vereinigen. SYMM. — Bringt man auf den Docht einer Weingeistlampe Phosphor, so verbrennt dieser nicht eher, als bis er nach aufsen

geschoben wird. Bringt man in die Mitte einer mit Weingeist gefüllten Schale auf einen hölzernen Träger ein Stuck Phosphor, und entzündet den Weingeist, so schmilzt der Phosphor, entzündet sich aber nicht eher, als bis der Weingeist verbrannt ist, oder ausgelöscht wird, oder bis man die Weingeistflamme zur Seite, oder mit dem Löthrohr Luft auf den Phosphor bläst. Eben so verlischt ein Kerzenlicht in der Mitte der Weingeistflamme. DAVIES (*Ann. Phil.* 25, 447).

Die *Helligkeit* oder *Leuchtkraft der Flamme* hängt nicht blofs von ihrem Hitzgrad ab, sondern zugleich davon, ob sie feste Theilchen enthält, welche das Licht ausstrahlen. Eine Flamme, die keine solche Theilchen hält, leuchtet schwach, auch wenn sie einen der höchsten Hitzgrade besitzt, wie die des Wasserstoffgases; aber bei den Flammen, welche feste Theilchen halten, nimmt die Leuchtkraft mit dem Hitzgrade, durch welchen die Theilchen weifsglühender werden, zu. Die in der Flamme befindlichen festen Theilchen entstehen theils aus der Verbindung des brennbaren Stoffes mit dem Sauerstoff, z. B. Phosphorsäure oder Zinkoxyd beim Verbrennen von Phosphor oder Zink; theils bestehen sie aus Kohlenstoff, der aus einer vergasten organischen Kohlenstoffverbindung durch die Hitze der verbrennenden Umgebung im Innern als Rufs ausgeschieden wird. Eine matte Flamme wird leuchtender, wenn man einen fein vertheilten festen Körper hineinbringt.

Ist Licht und Wärme einerlei Materie, in verschieden schneller Bewegung, so scheint es, dass sie, um sich reichlicher als Licht in schnellere Bewegung zu versetzen, starrer Körper bedarf, die als *Ausstrahlungspuncte* dienen.

Eine *matte Flamme* geben: Wasserstoffgas, Kohlenoxydgas, Schwefel, Selen, Arsenik, Weingeist und Steinkohlengas, wenn man dieses mit so viel Luft mengt, dass es ohne Absatz von Rufs verbrennt; auch Phosphor in Chlorgas verbrennt mit matter Flamme, weil der sich bildende Chlorphosphor elastisch bleibt. H. DAVY. Hält man in solche matte Flammen einen spiralförmig gewundenen feinen Platindrath, oder Amianth, oder wirft Zinkoxydstaub hinein, so werden diese weifsglühend, und strahlen lebhaft Licht aus. H. DAVY. — Papier mit Chlorcalciumlösung getränkt und in der Weingeistflamme verbrannt, lässt ein weifses Aschennetz, welches in der schwächsten Weingeistflamme ein lebhaftes Licht verbreitet. TALBOT (*Phil. Mag. J.* 3, 114).

DRUMMOND's Licht. Gegen eine Kugel aus gebrannter Kreide, deren Stiel auf einem Drath befestigt ist, wird aus mehreren Röhren Weingeist gespritzt, und aus andern Sauerstoffgas geblasen. Der im Sauerstoffgas verbrennende Weingeist erhitzt die Kugel bis zum heftigsten Weifsglühen, und ihr Licht lässt sich, wenn hinter ihr ein Brennspiegel angebracht wird, 68 engl. Meilen weit deutlich sehen. Zirkonerde giebt ein etwas schwächeres, Bittererde nur ein halb so starkes Licht, wie Kalk. DRUMMOND (*Ed. J. of Sc.* 5, 319, auch *Schw.* 48, 431, auch *Pogg.* 9, 170). — Durch das Knallgasgebläse (s. Wasserstoff) wird geglühte Kreide noch lebhafter leuchtend, als durch Weingeist mit Sauerstoffgas. Setzt man die Lichtstärke eines Wachslichtes = 1, so beträgt die eines Kalkcylinders, dessen Umfang $\frac{1}{4}$ von dem der Flamme des Wachslichtes ausmacht, 153, wenn er durch Knallgas erhitzt wird, 76 bei Aether und Sauerstoffgas, 69 bei Weingeist und Sauerstoffgas und 19 bei Steinkohlengas und Sauerstoffgas. Ungebrannte Kreide, weifser Thon und Bittererde geben viel weniger Licht, als gebrannte Kreide. PFAFF (*Pogg.* 40, 547). — Versuche mit der durch Sauerstoffgas angefachten Flamme der Oellampe, des

Oelgases und des Terpenthinöls: Pleischl *Zeitschr. Phys. Math.* 1, 390); Gaudin (*Compt. rend.* 6, 861, auch *J. pr. Ch.* 16, 54).

Knallgas, in einer trocknen starken Glaskugel eingeschlossen, gibt bei der Verpuffung ein blendendes Licht, wie Phosphor in Sauerstoffgas; bei doppelter Verdichtung ist der Blitz noch lebhafter; aber bei geöffnetem Hahn, oder feuchten Wandungen der Kugel ist das Licht schwach. Döbereiner (*Schw.* 62, 87). Wahrscheinlich werden die Wandungen der Kugel glühend. Gm.

Mit *leuchtender Flamme* brennende Körper sind: 1. Solche, welche mit dem Sauerstoff eine starre Verbindung erzeugen: Phosphor, Kalium, Antimon, Wismuth, Zink und die meisten übrigen Metalle Davy.

2. Solche Kohlenstoff-haltige Verbindungen, aus welchen sich durch die Hitze, die am Verbrennungsorte entsteht, ein Theil des Kohlenstoffs als Rufs ausscheidet, welcher, lebhaft glühend, das Licht ausstrahlt, dann, wenn er mit Sauerstoffgas in Berührung kommt, verbrennt. So verhalten sich Sumpfgas, ölbildendes Gas, Aether, flüchtige Oele, Fette, Harze u. s. w. H. Davy. — Auch die Weingeistflamme kann leuchtend werden, bei Gegenwart einer Materie, welche die Abscheidung des Kohlenstoffs aus ihm bewirkt. So macht Chlorgas, der Weingeistflamme beigemengt, dieselbe leuchtend, weil es durch Aufnahme von Wasserstoff aus demselben Rufs abscheidet; der Dampf von Osmium-Bioxyd macht den Weingeist leuchten, sofern er Kohle aus dem Weingeist und Osmium aus sich abscheidet. Zu diesem Zweck legt man ein Stück Osmium auf den Rand eines Platinblechs, und hält dieses so über die Weingeistflamme, dass das Osmium verbrennt, und die Dämpfe des erzeugten Bioxyds sich der Weingeistflamme beimengen. Berzelius. — Je mehr man das Verbrennen einer solchen Kohlenstoffverbindung langsam macht, desto mehr Rufs wird zwar in ihr abgeschieden, aber desto schwächer leuchtet sie, weil der Rufs minder glühend wird; je kürzer dagegen die Flamme, desto weniger, aber desto lebhafter glühender und also auch leuchtenderer Rufs scheidet sich ab. Payen (*J. Ch. med.* 3, 177).

Die Flamme solcher kohlenstoffreicher Körper, z. B. des Kerzenlichts, besteht aus 3 Theilen: a. Im Innern befindet sich der durch die Hitze zersetzte Talg in Gasgestalt, unter der Glühhitze; dieser innere dunkle Kegel ist b. mit einem höchst glänzenden Mantel von weifsglühendem Rufse umzogen. c. Diesen Mantel umgibt, unten am deutlichsten, eine sehr blasse Flamme; diese bezeichnet den Ort, wo die Verbindung zwischen dem von aufsen zutretenden Sauerstoff und der von innen sich entwickelnden brennbaren Materie erfolgt, und ist daher auch bei weitem der heisseste Theil. Symm, Porret (*Ann. Phil.* 8, 221; 9, 337); vgl. Longmire (*Ann. Phil.* 11, 176); Blackadder (*N. Ed. Phil. J.* 1, 52 u. 224); Waldie (*Phil. Mag. J.* 13, 86, auch *J. pr. Chem.* 15, 223).

Die Flamme ist um so *gröfser*, je mehr Sauerstoffgas das aufsteigende brennbare Gas bei gleichem Volum zu seiner Verbrennung nöthig hat, und mit je mehr fremdartigen Gasen das umgebende Sauerstoffgas gemengt oder verbunden ist; denn in diesem Falle muss das brennbare Gas dem Sauerstoffgase einen gröfseren Umfang. mehr Berührungspuncte darbieten, wenn dieses in dem Verhältnisse, in dem es zuströmt, verbrennen soll.

Lässt man brennbare Gase in einem gleich starken Strom durch eine Spitze in Sauerstoffgas und seine Gemenge treten, so zeigt sich Folgendes: Wasserstoffgas gibt eine viel kleinere Flamme, als ölbildendes (1 Maafs Wasserstoffgas braucht $\frac{1}{2}$, 1 Maafs ölbildendes braucht 3 Maafs Sauerstoffgas zur Verbrennung), und mit Stickgas gemengtes Wasserstoffgas gibt eine noch kleinere Flamme, als reines. Die Flamme des Wasserstoffgases in Sauerstoffgas ist kleiner, als in Luft; aber es zeigt sich die Ausnahme, dass das Wasserstoffgas in Luft eine kleinere Flamme gibt, als

in Chlorgas oder in Stickoxydulgas, wiewohl 1 Maafs Wasserstoffgas 2,4 Maafs Luft und nur 1 Maafs Chlorgas oder Stickoxydulgas braucht. Dieses ist vielleicht aus der verschiedenen Diffusibilität der Gase durch einander (S. 20) zu erklären. WALDIE.

Die *Farbe der Flamme* hängt theils von ihrer Temperatur, theils von der Natur der darin befindlichen Stoffe ab.

Kaltes Kohlenoxydgas gibt beim Verbrennen eine blaue Flamme, zuvor erhitztes eine gelbrothe. Wasserstoffgas und andere Gase, die beim Verbrennen mehr Wärme entwickeln, als das Kohlenoxydgas, zeigen, auch in der Kälte entzündet, eine gelbrothe Flamme. Strömt jedoch das Wasserstoffgas aus einer feinen Spitze (beim Apparat von MARSH) gegen eine dicht davor gehaltene Porcellanplatte, so zeigt es, wohl wegen der abkühlenden Wirkung derselben, eine blassgrüne Flamme. Die blaue Flamme an der Basis eines Kerzenlichtes deutet ebenfalls auf niedrigere Temperatur. — Es ist auffallend, dass sich beim Glühen das umgekehrte Farbenverhältniss zeigt (S. 484).

Durch Zusatz von Boraxsäure oder von einem Chlormetall und Vitriolöl zu Weingeist wird die Farbe seiner Flamme grün, oder, wenn er stärker erhitzt wird, gelb; Chlor-Strontium oder Chlor-Calcium färben die Weingeistflamme roth, Chlorbaryum oder Kochsalz gelb, Einfach-Chlorkupfer lebhaft roth, mit grünem und blauem Rande. Mit Kupferoxyd oder Schwefelkupfer bedecktes Kupfer (nicht blankes), in die Weingeistflamme gehalten, färbt sie grün. MULDER (*N. Br. Arch.* 2, 145). — Die Flammen anderer brennbarer Körper werden auf ähnliche Weise verändert. Chlorstrontium röthet, jedoch nur so lange es feucht ist, die Flamme des Wasserstoff-, Sumpf- und ölbildenden Gases, so wie des Kerzenlichtes, nicht die des Schwefels. HÜNEFELD (*Schw.* 60, 383; *J. pr. Chem.* 7, 234). In allen diesen Fällen verflüchtigt sich ohne Zweifel etwas von dem zugesetzten Körper; ob in unzersetztem Zustande, so dass blofs die Gegenwart von Boraxsäure, Chlor-Strontium, Chlor-Kupfer u. s. w. in der Flamme deren Farbe verändert, oder zersetzt, so dass Boron, Strontium, Calcium, Baryum und Kupfer reducirt in die Flamme gelangen, hier verbrennen und dabei eine andere Farbe erzeugen, ist nicht ausgemacht. H. DAVY vermuthet das Letztere.

Während die gewöhnlichen Flammen im Innern die brennbare elastische Flüssigkeit enthalten, welche mit Luft oder Sauerstoffgas umgeben ist, kann man auch umgekehrt in einen mit dem brennbaren Gase erfullten Raum Sauerstoffgas, Luft u. s. w. in einem Strom treten lassen, und die Verbrennung einleiten. Alsdann besteht der innere dunkle Theil der Flamme aus dem Sauerstoffgas, und dieses scheint gleichsam in dem brennbaren Gase zu verbrennen. So verbrennt Sauerstoffgas (auch Chlorgas) in Wasserstoffgas; ferner Sauerstoffgas, Luft, Untersalpetersäure-Dampf (oder Chlorgas, unter Absatz von vielem Rufs) in ölbildendem Gas. Man füllt z. B. eine tubulirte Glocke über Wasser mit ölbildendem Gase, öffnet den Tubulus, entzündet das Gas, und senkt die das Sauerstoffgas zuführende, in einem Kork befestigte Röhre in das Gas, so dass der Kork den Tubulus schliefst. Auch kann man in einer an dem Korke hängenden Schale chlorsaures Kali bis zur Sauerstoffgasentwicklung erhitzen, und es dann in das entzündete ölbildende Gas senken, wo es die Verbrennung mit einem schönen Licht unterhält, dessen Farbe sich durch Zusatz von salpetersaurem Natron, Strontian oder Kupferoxyd mannigfach abändern lässt. KEMP (*J. Pharm.* 20, 413; auch *J. pr. Chem.* 3, 44).

Die Flamme von Sauerstoffgas in Wasserstoffgas ist grün, auch wenn beide Gase ganz rein sind; die von Sauerstoffgas in Sumpfgas ist gelb. Erstere Flamme ist viel gröfser, als letztere, weil 1 Maafs Sauerstoffgas 2 Maafse Wasserstoffgas braucht und nur ½ Maafs Sumpfgas. HESS (*Pogg.* 44, 536; auch *J. pr. Chem.* 13, 516).

Die Flamme ist kleiner, wenn Sauerstoffgas oder Stickoxydulgas, oder der Dampf der Untersalpetersäure (oder Chlorgas) in Wasserstoffgas tritt,

als umgekehrt; nach dem (S. 486) Gesagten wäre das Gegentheil zu erwarten. Die Flamme ist weit kleiner, wenn Sauerstoffgas in ölbildendes, als wenn es in Wasserstoffgas tritt; bei ölbildendem Gase ist die Flamme innen dunkel, hierauf folgt eine blendende Hülle, Platin schmelzend, hierauf nach aufsen eine dunkelgelbe Flamme, die sich nach oben verlängert, Rufs haltend, von welchem ein grofser Theil unverbrannt bleibt. — Bläst man in kochenden Schwefel Sauerstoffgas, so entsteht eine gelbe Flamme, innen dunkel, aufsen und an der Spitze roth; Luft gibt eine kleinere Flamme, als Sauerstoffgas, welche innen dunkel, aufsen blau und an der Spitze roth ist. Waldie (*Phil. Mag. J.* 13, 86).

Auch die *Löthrohrflamme* gehört hierher; sofern hier die Luft in die Mitte des aufsteigenden brennbaren Dampfes geblasen wird. Da, wo sich der dunkle Kegel der eingeblasenen Luft in eine bläuliche Spitze endigt, und sich die ihn umgebende Verbrennungshülle auf einen Punct concentrirt, ist die stärkste Hitze.

Ob, nachdem die langsame oder rasche Verbindung eines Körpers mit Sauerstoff durch Temperaturerhöhung eingeleitet ist, dieselbe fortdauert, wenn man aufhört, von aufsen Wärme zuzuführen, dieses hängt im Allgemeinen davon ab, ob die Wärme, die ein Körper bei seiner Verbindung mit dem Sauerstoff in einer gegebenen Zeit entwickelt, der Wärmemenge gleich kommt, welche in derselben Zeit in die benachbarten Körper überströmt, und ob also der Körper auf der zum Verbrennen nöthigen Temperatur bleibt; und im Besondern: 1. von der Differenz zwischen der Temperatur, bei der der Körper langsam oder rasch mit Sauerstoff verbindbar ist, und der äufsern; 2. von der Menge von Wärme, die er beim Verbrennen entwickelt; 3. von der Verdünnung oder Verdichtung des Sauerstoffgases; 4. von seiner verschieden starken Mengung mit fremdartigen, nicht zur Verbrennung beitragenden Gasarten; und 5. von der Gegenwart fester oder tropfbarflüssiger, Wärme ableitender Körper.

Zu 1. Eisen oder Diamant, die zum raschen Verbrennen der Weifsglühhitze bedürfen, in der Luft bis zum Verbrennen erhitzt, verlöschen bei aufhörender Erhitzung von aufsen, während Schwefel und andere leicht entzündliche Körper zu brennen fortfahren.

Zu 2. Das Kohlenoxydgas, welches eben so leicht entzündlich ist, wie das Wasserstoffgas, zeigt seine rasche Verbrennung nur ungefähr bis zu 4facher Verdünnung, weil bei seinem Verbrennen weniger Wärme frei wird (vgl. S. 260). H. Davy.

Zu 3. Durch eine gewisse Verdünnung wird die Unterhaltung der Verbrennung aufgehoben, weil die Verbindung und also auch die Wärmeentwicklung langsamer erfolgt. Knallluft (ein Gemeng von 2 Maafsen Wasserstoffgas und 1 M. Sauerstoffgas) verpufft bei 18facher Verdünnung nicht mehr durch den elektrischen Funken. H. Davy. Wasserstoffgas, mit Luft im richtigen Verhältnisse gemengt, lässt sich bei 5 Zoll äussern Druck nicht mehr entzünden. Grotthuss. Wasserstoffgas, in Luft überströmend, zeigt das rasche Verbrennen bei 4facher Verdünnung der Luft mit gröfserer Flamme, als zuvor, verlischt jedoch bei 7—8facher Verdünnung; der brennende Dampf von Weingeist, Aether oder Wachs verlischt unter diesen Umständen bei 5 bis 6facher Verdünnung; Hydrothiongas bei 7facher Verdünnung; Schwefel zeigt das rasche Verbrennen bis zu 15facher Verdünnung der Luft, Phosphor bis zu 60facher, während das leicht entzündliche Phosphorwasserstoffgas noch im vollkom-

mensten Vacuum der Luftpumpe ein blitzähnliches Leuchten hervorbringt. Aetherdampf, in 30fach verdünnter Luft, zeigt beim Eintauchen eines glühenden Eisens noch eine schwache Flamme. Das langsame Verbrennen an Platin zeigt Sumpfgas bis zur 4fachen, Kohlenoxydgas bis zur 6fachen, Weingeist, Aether- und Wachs-Dampf bis zur 8fachen, ölerzeugendes Gas bis zur 10 bis 11fachen, Wasserstoffgas bis zur 13fachen und Schwefeldampf bis zur 20fachen Verdünnung der Luft. — Durch Temperaturerhöhung wird die Gränze der Entzündlichkeit noch weiter hinausgerückt, so dass 18fach verdünnte Knallluft, bis zum Glühen erhitzt, beim Hindurchschlagen eines elektrischen Funkens einen Schein, wie von Verbrennung entwickelt. H. Davy. Nach Grotthuss wird umgekehrt die Verbrennlichkeit durch Erwärmung vermindert, sobald diese eine Ausdehnung bewirken kann, so dass z. B. ein in der Torricellischen Leere ausgedehntes Gemenge von Wasserstoffgas und Luft, welches bei gewöhnlicher Temperatur durch den elektrischen Funken noch entzündlich ist, durch Wärme noch weiter ausgedehnt, unentzündlich wird. Er nimmt daher, wenn freie Ausdehnung gestattet ist, an, die Wärme habe 1. ein Vermögen, den Körper auszudehnen, und dadurch minder entzündlich zu machen, und 2. ein Vermögen, seine Entzündung zu veranlassen. Die Ausdehnung befolge eine arithmetische, die Entzündlichkeitsvermehrung eine geometrische Progression, daher letztere bei einer gewissen Erhitzung, welche jedoch, wenn das Gasgemenge zuvor in der Torricellischen Leere ausgedehnt war, eine sehr bedeutende sein wird, obsiegen müsse. — Dagegen entzündet sich nach H. Davy über Quecksilber befindliche Knallluft bei allmäligem Erhitzen, wodurch sie auf das 2,5fache ausgedehnt wird, durch die zuletzt eintretende Rothglühhitze; er nimmt bei Grotthuss's Versuch Gegenwart von Wasser- oder Quecksilber-Dampf als Hinderniss des Verbrennens an.

Zu 4. Fremdartige beigemengte Gasarten, die nichts zum Verbrennen beitragen, nehmen einen Theil der durch die Verbrennung erzeugten Wärme auf, und bringen um so eher die Temperatur unter den Verbrennungspunct herab, je gröfser ihre Menge, ihre Wärmecapacität und ihre Beweglichkeit. — Im Sauerstoffgas brennen die Körper nicht nur weit lebhafter, als in der Luft, welche ungefähr nur 1 Maafs Sauerstoffgas auf 4 M. Stickgas enthält, sondern es verlöschen auch Eisen und Diamant in der Luft, die im Sauerstoffgas zu brennen fortfahren. — In 4 bis 5fach verdichteter Luft, die demnach 1 Maafs Sauerstoffgas enthält, verbrennen wegen der Wärmeentziehung durch das Stickgas Lichter, Wasserstoffgas, Schwefel, Kohle und Eisen nicht lebhafter, als wenn nicht comprimirter Luft $\frac{1}{5}$ Maafs Sauerstoffgas zugefügt wäre. — 1 Maafs Knallluft ist nicht mehr durch den el. Funken entzündlich, wenn ihm beigemengt ist: $\frac{1}{2}$ M. ölerzeugendes Gas, oder $\frac{5}{6}$ Fluorsiliciumgas, oder 1 M. Sumpfgas, oder 2 M. Hydrothion-, oder Salzsäure-Gas, oder 8 M. überschüssiges Wasserstoffgas, oder 9 M. überschüssiges Sauerstoffgas, oder 11 M. Stickoxydulgas; — und 5 M. Wasserdampf heben noch nicht die Entzündlichkeit von 1 M. Knallgas auf. H. Davy. — Nach Humboldt u. Gay-Lussac (*Gilb.* 20, 49) hört die Entzündlichkeit von 1 M. Knallluft auf bei Zumengung von 5 M. Sauerstoffgas, oder von 4,7 M. Wasserstoffgas. — Sumpfgas ist nicht mehr durch den elektrischen Funken entzündlich, wenn es, statt mit 2 M. Sauerstoffgas, die es zum Verbrennen nöthig hat, mit 11 Maafsen gemengt ist. H. Davy. — Das Steinkohlengas fährt in einem Gemenge von 1 Maafs Sauerstoffgas mit 7 Maafs Stickgas zu brennen fort, erlischt aber, wenn letzteres 8 Maafs beträgt; es brennt in einem Gemenge von 1 Maafs Sauerstoffgas mit 3, aber nicht mehr mit 4 M. salzsaurem Gas; mit $2\frac{1}{2}$, aber nicht mehr mit 3 M. kohlensaurem Gas; und mit 2, aber nicht mehr mit $2\frac{1}{2}$ M. Fluorsilicium-Gas. Je schwerer also das unthätige Gas, desto weniger reicht hin, das Verbrennen zu hindern, weil sich das brennbare Gas im schweren Gase schneller vertheilt, und damit abkühlt. Waldie. — Ein Kerzenlicht verlischt in Luft, der $\frac{1}{6}$ Maafs salzsaures Gas, oder $\frac{1}{10}$ Fluorsiliciumgas beigemengt ist. — Brennen

Materien in einem eingeschlossenen Luftraume, so wird durch Verzehrung des Sauerstoffs und zum Theil durch Erzeugung gasförmiger Zersetzungsproducte, wie Kohlensäure, schweflige Säure, das Verhältniss des Stickgases u. s. w. vermehrt und dadurch Erlöschen bewirkt. In einem und demselben Luftraume erlischt zuerst ein Kerzenlicht, dann das Wasserstoffgas, dann der Schwefel, während das langsame Verbrennen des Phosphors auch bei der geringsten Menge von Sauerstoffgas fortwährt. H. Davy.

Zu 5. Feste brennende Körper erlöschen auf gutleitenden Unterlagen, z. B. glühende Kohlen auf gröfseren Metallmassen. — Ein Gemeng aus brennbaren Gasarten und Sauerstoffgas lässt sich in sehr engen Röhren nicht entzünden, weil ihre Wandungen zu rasch abkühlen (hierauf beruht das Newmann'sche Gebläse). Aus demselben Grunde verbreitet sich die Entzündung eines Gemengs von brennbarem Gas und gemeiner Luft häufig nicht durch die Löcher eines Metallgeflechts; doch erfolgt dieses um so eher, bei je niedrigerer Temperatur das Gas entzündlich ist, je mehr sich Hitze bei seinem Verbrennen entwickelt, je schneller es durch Stofs oder Luftzug durch die Löcher hindurchgetrieben wird, je weiter die Oeffnungen, je geringer die Masse und Wärmecapacität, und je höher die Temperatur des Gewebes. Bei einer gewissen höheren Temperatur gehen alle Flammen hindurch. — Auf dieser Undurchgänglichkeit der Metallgewebe für die Flamme des in den Steinkohlenwerken vorkommenden Sumpfgases beruht Davy's *Sicherheitslampe* (*Ann. Phil.* 25, 454). — Die Flamme eines baumwollenen Fadens lässt sich schon durch einen in einiger Entfernung darübergehaltenen feinen Ring von Eisendrath oder einen dickeren von Glas auslöschen. H. Davy.

Nach M' Keever (*Ann. Phil.* 26, 344); auch *Schw.* 48, 42) soll eine Wachs- oder Talg-Kerze im Dunkeln schneller verbrennen, als im Sonnenlicht, wiewohl in diesem die Temperatur viel höher ist.

Bewegung der Luft durch Blasen, Luftzug, Blasebalg, beschleunigt die Verbrennung, und macht dadurch die Hitze intenser, sofern sie dem brennenden Körper immer neue Antheile Luft zuführt.

Windofen; Gebläseofen. Vorzüglich eignet sich für chemische Zwecke Sefström's Gebläseofen (*Pogg.* 15, 612), durch Mohr (*Ann. Pharm.* 27, 229) für Arbeiten im Kleinen abgeändert.

Um einen Körper in einem eingeschlossenen Raum unter beständiger Erneuerung der Luft verbrennen und das Verbrennungsproduct sammeln zu können, dient der, auch für manchen andern Zweck brauchbare *Aspirator* von Brunner (*Pogg.* 38, 264). Dieser ist im Allg. ein mit Wasser gefülltes Gefäfs; im Verhältnifs, als man aus ihm das Wasser ablaufen lässt, dringt in den obern Theil Luft ein, welche zuvor in Röhren u. s. w. über die Körper streicht, welche man ihrer Wirkung aussetzen will (*App.* 39). Nach dem Ablaufen des Wassers hat man das Gefäfs durch den mittleren Tubulus wieder damit zu füllen. Abänderungen des Apparates: Abendroth (*Pogg.* 53, 617); Bolley (*Ann. Pharm.* 41, 322).

Zu starke Bewegung der Luft kann brennende Körper auslöschen, theils durch Erkältung, wenn die Luft in gröfserer Menge hinzugeführt wird, als ihr Sauerstoff in der gegebenen Zeit vom brennbaren Körper aufgenommen werden kann, z. B. bei glühender Kooke; theils dadurch, dass, z. B. beim Kerzenlichte, der brennende Dampf von seinem Quell getrennt wird, also seine Verbrennung nicht weiter fortpflanzen kann.

Feuerlöschende Substanzen wirken theils durch Abkühlung, wie Wasser, theils sofern sie die brennenden Körper bedecken, und dadurch den Zutritt der Luft erschweren, wie Salzlösungen, Lehm-Wasser u. s. w.

Durch die genauesten, zuerst von Lavoisier angestellten, Versuche ist ausgemacht, dass sich bei der Verbrennung alles Wägbare im Sauerstoffgas mit allem Wägbaren

des brennbaren Körpers vereinigt, dass also die durch Verbrennung entstehende Materie, der verbrannte Körper, genau so viel wiegt, wie verzehrtes Sauerstoffgas und verzehrter brennbarer Körper zusammen. *Antiphlogistische Verbrennungstheorie.* — Hierdurch ist die *phlogistische Lehre* STAHL's und seiner Nachfolger widerlegt, nach welcher angenommen wurde, jeder brennbare Körper bestehe aus einem wägbaren, eigenthümlichen, allen Körpern gemeinschaftlichen Princip der Brennbarkeit, dem *Phlogiston* oder *Brennstoff* und einer sauren oder erdigen Substanz (z. B. der Phosphor aus Phlogiston und Phosphorsäure, das Blei aus Phlogiston und Bleierde, dem jetzigen Bleioxyd); beim Verbrennen entwickle sich das Phlogiston, und es bleibe diese Substanz in Gestalt des verbrannten Körpers zurück; erhitze man den verbrannten Körper mit Kohle, einem an Phlogiston sehr reichen Körper, so nehme der verbrannte Körper aus der Kohle wieder Phlogiston auf, und werde wieder in den vorigen brennbaren Körper verwandelt. Kurz, wo man jetzt annimmt, es trete zu einem Körper Sauerstoff, glaubte man sonst, er verliere Phlogiston; und wo nach der jetzigen Ansicht einem Körper Sauerstoff entzogen wird, hiefs es sonst, er nehme Phlogiston auf. Wäre diese Lehre richtig, so müsste der nach dem Verbrennen bleibende Körper weniger wiegen, als der brennbare, was sich gerade umgekekrt verhält.

Es bleibt blofs die Ursache der Feuerentwicklung zu erforschen übrig. 1. LAVOISIER leitete dieselbe von der Flüssigkeitswärme ab, die dem wägbaren Theil des Sauerstoffgases, oder dem Sauerstoff Gasform ertheile, und bei der Verbindung desselben mit andern Materien abgeschieden werde. Allein, dass diese Annahme unzulässig ist, ergibt sich aus dem (S. 263) unter b Gesagten.

2. Man nimmt an, die einfachen Stoffe halten, unabhängig von der etwa in ihnen enthaltenen Flüssigkeitswärme, eine andere grofse Menge noch inniger gebunden, welche frei wird, wenn sie sich mit andern wägbaren Stoffen vereinigen. Diese Ansicht zerfällt in folgende drei:

a. Blofs der Sauerstoff hält solche innig gebundene Wärme, welche er bei der Verbindung mit brennbaren Körpern entlässt. — BRUGNATELLI unterscheidet einen feuerhaltigen Sauerstoff, das *Thermoxygen*, von dem der innig gebundenen Wärme beraubten, dem *Oxygen*. Das Sauerstoffgas ist nach ihm Thermoxygen, mit Flüssigkeitswärme zu einem Gas verbunden; im Salpeter, chlorsauren Kali u. s. w. hat zwar das Thermoxygen diese Flüssigkeitswärme verloren, aber die noch inniger gebundene Wärme behalten; wenn der Sauerstoff aus diesen Verbindungen an Kohle, Phosphor, Schwefel, Metalle u. s. w. übertritt, wird dieselbe frei, und die Verbindungen des Sauerstoffes mit diesen brennbaren Stoffen halten blofs noch Oxygen. — Für diese Theorie würde die Bemerkung von WELTER (S. 261) sprechen, dass 1 ℔ Sauerstoff gleichviel Wärme entwickelt, es verbinde sich mit der erforderlichen Menge Wasserstoff oder Kohlenstoff. Da sich jedoch bei der Verbindung des Sauerstoffs mit andern brennbaren Materien verschiedene Wärmemengen entwickeln (vgl. die Tafeln S. 259 und 260, Spalte F), so ist BRUGNATELLI's Ansicht blofs auf die Weise zulässig, dass man annimmt, die dem Sauerstoffgase (unabhängig von der Flüssigkeitswärme) zugehörende Wärme werde bei der Verbindung des Sauerstoffs mit brennbaren Stoffen bald vollständiger, bald weniger vollständig in Freiheit gesetzt, und in der neuen Verbindung bleibe ein verschieden grofser Antheil derselben zurück.

b. Blofs der brennbare Körper hält solche innig gebundene Wärme, die bei dessen Verbindung mit Sauerstoff frei wird. — Dieses war WIEGLEBS Ansicht, der hiermit gewissermafsen das Phlogiston unter der Gestalt des gebundenen Feuers zu retten suchte.

c. Die innig gebundene Wärme kommt allen einfachen Stoffen zu, sowohl den zündenden, als den brennbaren. Bei der Verbrennung wird daher sowohl die an den Sauerstoff, als auch die an den brennbaren Körper innig gebundene Wärme frei. — Diese Ansicht hat viel Wahrscheinliches.

3. *Elektrochemische Verbrennungstheorie.* Der Sauerstoff hält die eine Elektricität gebunden, der brennbare Körper die andere; bei der Verbrennung treten die beiden Elektricitäten zu Wärme zusammen. — Ansichten dieser Art wurden zuerst von WILKE (*Crell Ann.* 1788. 1, 414), dann von GROTTHUSS (*Ann. Chim.* 63, 34 ausgesprochen.

a. Der Sauerstoff hält — El. gebunden, der brennbare Körper + El. BERZELIUS.

b. Der Sauerstoff hält + El., und der brennbare Körper — El. — Dieses ist die in diesem Werk (S. 153, 301 u. 382) angenommene Theorie, wobei jedoch das gleichzeitige Freiwerden der präexistirenden, innig gebundenen, Wärme nach 2, c. nicht ausgeschlossen ist.

Andere, weniger haltbare Verbrennungstheorien, theils phlogistische, theils gemischte, sind folgende:

1. GREN und WIEGLEB: Der brennbare Körper besteht aus dem nach dem Verbrennen zurückbleibenden Stoffe und einem negativ schweren Phlogiston; beim Verbrennen entweicht dieses und vereinigt sich mit dem Sauerstoffgas oder der dephlogistisirten Luft zu Stickgas oder phlogistisirter Luft von geringerem Gewicht und Volum. — Beim Verbrennen der Körper in *reinem* Sauerstoffgas bleibt kein Stickgas übrig.

2. KIRWAN: Die brennbaren Körper bestehen aus einem Substrat und aus Phlogiston, welches einerlei ist mit brennbarer Luft (Wasserstoffgas); beim Verbrennen vereinigt sich das Phlogiston mit dem Sauerstoffgas, aus dem es das Feuer ausscheidet, zu Kohlensäure, bei höherer Temperatur zu Wasser; diese Producte werden bald frei, bald vereinigen sie sich mit dem Substrate und stellen damit die verschiedenen verbrannten Körper dar. — Dieser Ansicht widersprechen die Thatsachen.

3. VAN MONS: Die brennbaren Körper bestehen aus einem Substrat und aus Wasserstoff; der Wasserstoff vereinigt sich beim Verbrennen mit dem Sauerstoff zu Wasser, und dieses mit dem Substrat zu verbranntem Körper; der brennbare Körper ist also Substrat + Wasserstoff; der verbrannte: Substrat + Wasser, oder brennbarer Körper + Sauerstoff.

4. SCHEELE: Das Phlogiston der brennbaren Körper ist nur wenig gewichtig; das Sauerstoffgas oder die Feuerluft besteht aus einer wenig wiegenden salinischen Materie, aus Wasser und wenig Phlogiston. Beim Verbrennen vereinigt sich das Phlogiston der brennbaren Körper mit der salinischen Materie der Feuerluft in verschiedenen Verhältnissen zu Licht und Wärme, und das Wasser der Feuerluft tritt an das Substrat des brennbaren Körpers. — Allein der verbrannte Körper wiegt *genau* so viel, wie verzehrter brennbarer Körper und Sauerstoff zusammen.

5. RICHTER: Das unwägbare Phlogiston der brennbaren Körper vereinigt sich mit der Flüssigkeitswärme des Sauerstoffgases zu Licht, während sich der wägbare Theil des Sauerstoffs mit dem wägbaren Theil des brennbaren Körpers vereinigt.

6. Göttling: Das Phlogiston ist nichts anderes als Licht; dieses bildet mit der im Sauerstoffgas enthaltenen Feuermaterie (vgl. S. 163) zum Theil Wärme.

Der Verbindungsact des Oxygens mit den übrigen Stoffen heifst die *Oxygenation, Oxygenirung, Sauerstoffung (Verbrennung)*, und zwar *Säuerung*, wenn die entstehende Verbindung eine saure Natur hat, *Oxydirung, Oxydation*, wenn sie keine saure Natur hat. Der Sauerstoff ist der *oxygenirende (comburirende, zündende)*, und zwar entweder *säuernde* oder *oxydirende* Körper; der mit ihm verbindbare Stoff ist der *oxygenirbare (combustible, brennbare)*, und zwar respective *säuerbare* oder *oxydirbare* Körper; die neue Verbindung ist der *oxygenirte (verbrannte)* und zwar entweder *gesäuerte* oder *oxydirte* Körper. Die Trennung des Sauerstoffs von einem andern Stoffe wird unter dem Namen der *Desoxygenation, Entsäuerung, Desoxydation, Reduction, Wiederherstellung*, begriffen.

Die Verbindung des Sauerstoffes mit den übrigen Stoffen geht nach folgenden Atomverhältnissen vor sich:

2 : 1,— 1 : 1,— 1 : 2,— 1 : 3,— 1 : 4,— 1 : 5,— 1 : 7,
Cu^2O,— HO,— CO^2,— CrO^3,— NO^4,— PO^5,— ClO^7

2 : 3,— 2 : 5,— 3 : 4,— 3 : 5.
Fe^2O^3,— S^2O^5,— Mn^3O^4,— S^3O^5.

Die meisten Stoffe sind nach mehr als einem Verhältniss mit Sauerstoff verbindbar, sie haben mehrere *Oxydationsstufen*.

Der Sauerstoff bildet ungefähr **126** unorganische Verbindungen. Diese sind:

1. Saurer Natur, *Sauerstoffsäuren, Oxacides*. Sie zeigen die Eigenschaften der Säuren (S. 459) in sehr verschiedenem Grade. Bildet dasselbe Radical mit verschiedenen Mengen von Sauerstoff verschiedene Säuren, so ist unter diesen immer die Sauerstoff-reichere Säure die stärkere. Man benennt die Sauerstoffsäuren, indem man zu dem Wort ihres Radicals das Wort Säure fügt, z. B. Schwefel-Säure; gibt dasselbe Radical mehrere Säuren mit Sauerstoff, so werden die Sauerstoff-ärmeren durch das Anhängsel: *ig*, oder durch das vorgesetzte Wort: *Unter* von den Sauerstoffreicheren unterschieden, so wie letztere von ersteren durch das vorgesetzte Wort: *Ueber*. Aus der Verbindung der Sauerstoffsäuren mit den Salzbasen entspringen die Sauerstoffsalze (S. 462).

Die Sauerstoffsäuren zerfallen in:

a. *Mineralische Sauerstoffsäuren:* Kohlensäure, CO^2,— Boraxsäure, BO^3, — unterphosphorige Säure, PO, — phosphorige Säure, PO^3, — Phosphorsäure, PO^5, — unterschweflige Säure, SO, — schweflige Säure, SO^2, — Schwefelsäure, SO^3, — Niederschwefelsäure, S^2O^5,

— Unterschwefelsäure, S^2O^5, — selenige Säure, SeO^2, — Selensäure, SeO^3, — Jodsäure, JO^5, — Ueberiodsäure, JO^7, Bromsäure, BrO^5, — unterchlorige Säure, ClO, — chlorige Säure, ClO^4, — Chlorsäure, ClO^5, — Ueberchlorsäure, ClO^7, — salpetrige Säure, NO^3, — Untersalpetersäure, NO^4, — Salpetersäure, NO^5.

b. *Metallische Sauerstoffsäuren:* (Kieselsäure, SiO^2) *), — (Titansäure, TiO^2), — tantalige Säure, TaO^2, — Tantalsäure, TaO^3, — Scheelsäure, WO^3, — Molybdänsäure, MoO^3, — Vanadsäure, VO^3, — Chromsäure, CrO^3, — Mangansäure, MnO^3, — Uebermangansäure, Mn^2O^7, — arsenige Säure, AsO^3, — Arsensäure, AsO^5, — antimonige Säure, SbO^4, — Antimonsäure, SbO^5, — (tellurige Säure, TeO^2), — Tellursäure, TeO^3, — (Zinnsäure, SnO^2), — Eisensäure, FeO^3, — Kobaltsäure, CoO^2 (?), und Osmiumsäure oder Osmiumbioxyd, OsO^4.

2. Nichtsaurer Natur, *Oxyde.* Bildet ein Metall mit verschiedenen Mengen von Sauerstoff 2 Oxyde, die derselben Classe angehören, so wird das Sauerstoff-ärmere durch das Anhängsel: *ul* unterschieden.

a. Die Oxyde haben den Charakter der Salzbasen (S. 460). *Salzfähige Oxyde.* Diese sind:

α. *Alkalien* (460): Kali, KO, — Natron, NaO, — Lithon, LO, — Baryt, BaO, — Strontian, SrO, — Kalk, CaO; auch das Ammoniumoxyd, NH^4O, lässt sich hierher zählen.

β. *Erden* (S. 461): Bittererde, MgO, — Lanthanoxyd, LaO, — Ceroxydul, CeO, — Ceroxyd, Ce^2O^3, — Yttererde, YO, — Süfserde, GO, — Alaunerde, Al^2O^3, — Thorerde, ThO, — Zirkonerde, ZrO, — (Kieselerde, SiO^2).

γ. *Basische schwere Metalloxyde:* Titanoxydul, TiO(?), — (Titanoxyd TiO^2), — Molybdänoxydul, MoO, — Molybdänoxyd, MoO^2, — Vanadoxyd, VO^2, — Chromoxyd, Cr^2O^3, — Uranoxydul, UO, — Uranoxyd, U^2O^3, — Manganoxydul, MnO, — Manganoxyd, Mn^2O^3, — Antimonoxyd, SbO^3, — (Telluroxyd, TeO^2), — Wismuthoxyd, Bi^2O^3, — Zinkoxyd, ZnO, — Kadmiumoxyd, CdO, — Zinnoxydul, SnO, — (Zinnoxyd, SnO^2), — Bleioxyd, PbO, — Eisenoxydul, FeO, — Eisenoxyd, Fe^2O^3, — Kobaltoxydul, CoO, — Kobaltoxyd, Co^2O^3, — — Nickeloxyd, NiO, — Kupferoxydul, Cu^2O, — Kupferoxyd, CuO, — Quecksilberoxydul, Hg^2O, — Quecksilberoxyd, HgO, — Silberoxydul, Ag^2O (?), — Silberoxyd, AgO, — Goldoxyd, AuO^3, — Platinoxydul, PtO, — Platinoxyd, PtO^2, — Palladiumoxydul, PdO, — Palladiumoxyd, PdO^2, — Rhodiumoxydul, RO, — Rhodiumoxyd, R^2O^3, — Iridiumoxydul, IrO, — Iridiumsesquioxydul, Ir^2O^3, — Iridiumoxyd, IrO^2, — Iridiumsesquioxyd, IrO^3, — Osmiumoxydul, OsO, — Osmiumsesquioxydul, Os^2O^3, — Osmiumoxyd, OsO^2, — Osmiumsesquioxyd, OsO^3.

b. Die Oxyde gehen keine oder nur sehr wenige und lose Verbindungen mit andern Körpern ein, und verhalten sich weder als Basen noch als Säuren, weil sie zu wenig Sauerstoff enthalten; sie verwandeln sich bei Aufnahme von mehr Sauerstoff entweder in eine Säure oder in eine Basis. *Suboxyde.*

---

*) Die eingeklammerten Säuren sind amphotere Körper, d. h. sie haben einen sehr schwach sauren und zugleich sehr schwach basischen Charakter, und werden daher auch wieder unter den Salzbasen aufgeführt.

α. *Mineralische Suboxyde;* sie werden durch mehr Sauerstoff in Säuren verwandelt: Kohlenoxyd, CO, — Phosphoroxyd, P^2O, — Selenoxyd, SeO (?), — Stickoxydul, NO, — Stickoxyd, NO^2.

β. *Metallische Suboxyde;* sie gehen durch Zutritt von Sauerstoff seltner in Säuren, häufiger in Basen über; die mit einem (?) versehenen sind noch zweifelhaft, wohl blofs Gemenge von Metall und einem höheren Oxyd: Kaliumsuboxyd (?), — Natriumsuboxyd (?), — Scheelsuboxydul, WO^2, — Scheelsuboxyd, W^2O^5, — Vanadsuboxyd, VO, — Arseniksuboxyd, — Antimonsuboxyd (?), — Wismuthsuboxyd (?), — Goldsuboxydul, AuO, — Goldsuboxyd.

c. Die Oxyde gehen fast keine Verbindungen ein, weil sie zu viel Sauerstoff enthalten, um Basen, und zu wenig, um Säuren darstellen zu können; durch Aufnahme von Sauerstoff werden einige derselben in Säuren verwandelt. *Hyperoxyde, Superoxyde.*

α. *Mineralisches Hyperoxyd:* Wasserstoffhyperoxyd.

β. *Metallische Hyperoxyde:* Kaliumhyperoxyd, KO^3, — Natriumhyperoxyd, — Lithiumhyperoxyd, — Baryumhyperoxyd, $Ba O^2$, — Strontiumhyperoxyd, — Calciumhyperoxyd, — Manganhyperoxyd, MnO^2, — Wismuthhyperoxyd, — Bleihyperoxydul, Pb^3O^4, — Bleihyperoxyd, PbO^2, — Nickelhyperoxyd, Ni^2O^3, — Silberhyperoxyd.

d. Von allen diesen Oxyden abweichend ist das Wasser, welches zwar in einigen Verbindungen die Stelle einer Säure, in andern die einer Basis vertritt, aber nicht wohl zu einer dieser Classen gezählt werden kann.

ZWEITES CAPITEL.

WASSERSTOFF.

Zusammensetzung des Wassers:

Scheele. *Crell. Ann.* 1785, 2, 229 u. 291.
Cavendish. *Crell. Ann.* 1785, 1, 324.
Watt. *Crell. Ann.* 1788, 1, 23 u. 136.
Meusnier u. Lavoisier. *Crell. Ann.* 1788, 1, 354, 441 u. 528.
Lavoisier. *System der antiphlogistischen Chemie;* übers. von *Hermbst.* S. 123.
— Vermeintliche Verwandlung des Wassers in Erde. *Crell. chem. J.* 3, 151.
Berzelius u. Dulong. *Ann Chim. Phys.* 15, 386.
Dumas. *Compt. rend.* 14, 537.

Knallgasgebläse:

Hare. *Ann. Chim.* 45, 113; *Ausz. Gilb.* 55, 43. — *Phil. Mag.* 50, 106; auch *Scher. Ann.* 3, 250.

BROOKE. *Ann. Phil.* 7, 367.
NEWMANN. *Quart. J. of Sc.* 1, 65; 2, 379; auch *Schw.* 18, 225 u. 333; auch *Gilb.* 55, 1 u. 7.
CLARKE. *Quarl. J. of Sc.* 2, 104; auch *Schw.* 18, 228. — *Ann. Phil.* 8, 313 u. 357; 9, 89, 162, 194 u. 326; 10, 133 u. 373; 17, 419; zum Theil auch *Schw.* 21, 382; auch *Gilb.* 62, 247 u. 339; auch *Scher. Ann.* 3, 221.
FARADAY. *Quart. J. of Sc.* 2, 461; auch *Schw.* 18, 337.
LAMPADIUS. *Schw.* 19, 319.
RIDOLFI. *Schw.* 20, 218.
PFAFF. *Schw.* 22, 385.
GAY-LUSSAC. *Ann. Chim. Phys.* 14, 302.
CHODKIEWICZ. *Scher. Ann.* 3, 248.
COOPER. *Scher. Ann.* 5, 245.
HÜBENTHAL. *Scher. Ann.* 5, 244.
PARROT. *Scher. Ann.* 3, 239; 7, 280. *Pander Beitr. zur Naturgesch.* 1, 50.
SKIDMORE. *Sill. am. J.* 5, 347; auch *Schw.* 39, 359.
HOLME, EDWARDS, BEALE, CLARKE, GRAY, BOOTH, OSBREY, BARCHARD, u. A. *Ann. Phil.* 8, 470; 9, 167, 252, 253, 402, 481 u. 483; 10, 66, 67 u. 366. *Ausz. Gilb.* 62, 270. — WATT. *Ann. Phil.* 11, 386. LEESON. *Ann. Phil.* 14, 234.
SCHMIDT. *Gilb.* 66, 84.
HERRMANN u. BISCHOF. *Schw.* 56, 123.
RUTTER. *Phil. Mag. J.* 1, 470.
HEMMING. *Phil. Mag. J.* 1, 32.
BISCHOF. *J. pr. Chem.* 14, 129.
DANIELL. *Phil. Mag. J.* 2, 57; *Ausz. Pogg.* 25, 635

Einleitung der Verbrennung durch Platin; s. die S. 426 angeführten Schriften.

Hydrat- und Krystall-Wasser:

BERZELIUS. *Gilb.* 40, 246.
GRAHAM. *Phil. Mag. J.* 6, 327; auch *Pogg.* 38, 123; auch *J. pr. Chem.* 5, 90. — *Ann. Pharm.* 29, 1. *Lehrb.* 1, 334.

Absorption der Gasarten durch Wasser:

PRIESTLEY. *Americ. Transact.* 5, 21; *Crell. Ann.* 1798, 1, 40; und in *Exp. and Obs. on air.*, 2, 263. — CAVENDISH. *Phil. Trans.* 56, 161. — BERGER. *J. Phys.* 57, 5; auch *Gilb.* 20, 168. — DALTON. *Manchester Memoirs. Sec. Ser.* 1, 284; 5, 11; *N. Syst.* 1, 219; *Ann. Phil.* 7, 215; auch *Schw.* 17, 160. — W. HENRY. *Phil. Trans.* 93, 29 u. 274, zum Theil auch in *Gilb.* 20, 147. — v. HUMBOLDT u. GAY-LUSSAC. *J. Phys.* 60, 129; auch *Gilb.* 20, 129. — BERTHOLLET. *Ann. Chim.* 53, 239; auch *Gilb.* 20, 166. — DE MARTY. *Ann. Chim.* 61, 271; auch *Gilb.* 28, 417; auch *N. Gehl.* 4, 141. — CARRADORI. *Annali di Stor. nat. di Pavia* 5, 12 u. 15; *J. Phys.* 62, 473; auch *Gilb.* 28, 413; *Brugn. Giorn.* 6, 333. — THEOD. DE SAUSSURE. *Bibl. brit.* auch *Gilb.* 47, 163. — THOMSON. In s. *Système de Chim. trad. p. Riffault sur la 5 ed.* 3, 61. — GRAHAM. *Ann. Phil.* 28, 69. — BAUMGARTNER. *Zeitschr. Phys. Math.* 8, 9.

Wässrige Lösungen:

GAY-LUSSAC. *Ann. Chim.* 82, 171; auch *Gilb.* 42, 117. — *Ann. Chim Phys.* 11, 296; auch *Schw.* 27, 364; auch *N. Tr.* 4, 2, 296. — KARSTEN. *Schriften d. Berl. Akad.* 1841. — PERSOZ. *Ann. Chim. Phys.* 63, 273; auch *Ann. Pharm.* 33, 80. — KOPP. *Ann. Pharm.* 34, 260.

Wasserstoffhyperoxyd:

THÉNARD. *Ann. Chim. Phys.* 8, 306; 9, 51, 94, 314 u. 441; 10, 114 u. 335; 11, 85, 208; 50, 80; zum Theil auch in *Schw.* 24, 257; 65, 439; auch *N. Tr.* 3, 1, 60, 72 u. 80; 3, 2, 378 u. 378; 4, 2, 37 u. 40; auch *Gilb.* 64, 1. — vgl. auch THÉNARD. *Traité de Chim.* ed. 4, T. 2, 41.

Wassererzeugender Stoff, Hydrogène, Hydrogenium, und, sofern er als Gas erscheint, *Wasserstoffgas, brennbare, inflammable, entzündbare Luft, Gas hydrogène, Gas hydrogenium.*

Geschichte. Das Wasser galt lange als ein einfacher Stoff. Man glaubte einige Zeit, dasselbe könne durch wiederholte Destillation in eine Erde verwandelt werden, bis LAVOISIER 1773 zeigte, dass die sich hierbei in den gläsernen Destillirgefäfsen absetzende Erde vom Glase herrühre. — Die sich beim Auflösen einiger Metalle in verdünnten Säuren entwickelnde brennbare Luft war schon früher bekannt; CAVENDISH und WATT zeigten 1781 zuerst, dass aus ihrer bei der Verbrennung statt habenden Verbindung mit Sauerstoff Wasser entstehe, und LAVOISIER zerlegte hierauf das Wasser wieder in seine Bestandtheile. v. HUMBOLDT und GAY-LUSSAC zeigten, dass sich 1 Maafs Sauerstoffgas genau mit 2 Maafsen Wasserstoffgas zu Wasser vereinigt, während LAVOISIER und MEUSNIER das Verhältniss von 12 : 23, FOURCROY, VAUQUELIN u. SEGUIN das von 100 : 205 und NICHOLSON und CARLISLE das von 72 : 143 gefunden hatten. — THÉNARD entdeckte 1818 das Wasserstoffhyperoxyd.

Vorkommen. Findet sich nie in reiner Gestalt; in der gröfsten Menge im Wasser, von dem es 0,11 ausmacht; sparsamer in Verbindung mit Phosphor, Schwefel, Iod, Brom, Chlor und Stickstoff; endlich fast in allen organischen Verbindungen. — Das Gas, welches das verknisternde Steinsalz von Wieliczka in einem sehr comprimirten Zustande eingeschlossen enthält, und beim Auflösen in Wasser unter Zerknistern entwickelt, scheint ein Gemenge von Wasserstoffgas, Kohlenoxydgas und Sumpfgas zu sein. H. ROSE (*Pogg.* 48, 353); vgl. DUMAS (*Ann. Chim. Phys.* 43, 316; auch *Pogg.* 18, 601; auch *Schw.* 59, 486.

Darstellung. Immer durch Zersetzung des Wassers.

1. Am reinsten durch Elektricität: a. BERZELIUS leitet in Wasser, welches durch wenig Kochsalz leitender gemacht ist, 2 messingene, mit den Polen einer Volta'schen Säule verbundene Drathe. — b. Man schmelzt einen Platindrath in eine Glasröhre ein, füllt sie mit Wasser, durch ein Salz zersetzbarer gemacht, stülpt sie in ein damit gefülltes Gefäfs um, in welches der positive Poldrath der Säule geleitet ist, während der eingeschmolzene Drath mit dem negativen Pol verbunden ist. — c. FUCHS (*Schw.* 15, 494) stürzt einen Platintiegel in verdünnter Salzsäure um, und legt auf seinen Boden eine Zinkplatte, wobei sich viel Wasserstoffgas im Tiegel ansammelt. — d. DÖBEREINER (*Gilb.* 68, 55) bringt in eine unten mit Blase zugebundene, oben mit einem Gasentwicklungsrohr versehene Röhre Salmiaklösung mit einem Platindrath, taucht sie in ein Gefäfs, welches verdünnte Salzsäure mit Zink enthält, und verbindet das Zink mit dem Platindrath.

2. Man bringt Kaliumamalgam in einer Gasentwicklungs-Flasche (*App.* 40) mit Wasser zusammen. — Das so erhaltene Gas ist geruchlos; erhält aber einen ähnlichen Geruch, wie das aus Zink entwickelte, wenn dem Wasser eine Säure beigefügt ist. BERZELIUS (*Lehrb.* 1, 147).

3. Man leitet Wasserdämpfe durch, in einem Flintenlaufe stark glühendes, vertheiltes Eisen. — Der mittlere Theil des Flintenlaufs b (*App.* 42) hält Nägel oder Drath (Feile allein verstopft zu leicht); wenn er glüht, wird das in der Retorte a befindliche Wasser zum Kochen erhitzt. Das Eisen verwandelt sich in Fe^3O^4, aber ein grofser Theil des Wassers geht unzersetzt hindurch (S. 121).

4. Man löst 1 Th. Zink (oder Eisen) in 1½ Th. Vitriolöl auf, das zuvor mit der 8fachen Wassermenge verdünnt würde, oder in 2 Th. Salzsäure, die mit 4 Th. Wasser verdünnt ist (*Schema* 17).

Bei Anwendung von Zink kann das Wasserstoffgas beigemengt enthalten: 1. Schweflige Säure, wenn diese im Vitriolöl enthalten war. — 2. Stickoxydul- und Stickoxyd-Gas, wenn das Vitriolöl Stickoxyd, salpetrige Säure oder Salpetersäure hält. — 3. Kohlensaures Gas, von DONOVAN erhalten, und auch von mir mit einer Zinksorte, später nicht mehr. — 4. Hydrothiongas, wenn das Zink Schwefelzink oder das Vitriolöl schweflige Säure hält, oder wenn man zu der auf das Zink wirkenden und sich erhitzenden verdünnten Schwefelsäure noch Vitriolöl fügt, ohne es mit der übrigen Flüssigkeit zu mischen. FORDOS u. GÉLIS (*J. Pharm.* 27, 730). — 5. Phosphorwasserstoffgas, wenn das Zink Phosphor hält. — 6. Arsenwasserstoffgas, wenn das Zink Arsen, oder das Vitriolöl arsenige Säure hält. — Diese Beimischungen ertheilen dem Wasserstoffgas einen unangenehmen Geruch. Um es von demselben frei zu erhalten, muss man Vitriolöl anwenden, welches keine Oxydationsstufe des Stickstoffes enthält, und das entwickelte Gas durch Flussigkeiten leiten, welche die beigemengten Gase entziehen oder zerstören. — DONOVAN (*Ann. Chim. Phys.* 2, 375, auch *N. Tr.* 1, 2, 295) entzieht das kohlensaure und Hydrothion-Gas (so wie das schwefligsaure) durch wässriges Ammoniak (oder Kali), zerstört das Phosphor- und Arsen-Wasserstoffgas, welche dem Gase Phosphorgeruch, und die Eigenschaft ertheilen, mit grüner Flamme zu verbrennen, durch rauchende Salpetersäure (bei deren Abdampfen Phosphorsäure und Arsensäure erhalten wird), und entzieht das aus der Salpetersäure beigemengte Stickoxydgas durch wässrigen Eisenvitriol. — BERZELIUS (*Lehrb.* 1, 185) leitet das Wasserstoffgas durch 2 lange Röhren; die erste hält Leinwand mit Sublimatlösung befeuchtet, und hält das Arsenwasserstoffgas (so wie das Phosphorwasserstoffgas) zurück; die zweite Stücke von Kalihydrat, welches das Hydrothiongas (so wie schwefligsaures und kohlensaures Gas) aufnimmt. Schon blofses Durchleiten durch wässriges Kali oder eine mit Kalihydrat gefüllte Röhre macht das Wasserstoffgas nach BERZELIUS geruchlos, während das Kali einen widrigen scharfen Geruch annimmt. — DUMAS (*Compt. rend.* 14, 540) leitet das Wasserstoffgas durch 2 U-Röhren, jede 1 Meter lang, mit zerstofsenem Glas gefüllt; das Glas der ersten Röhre ist mit wässrigem salpetersauren Bleioxyd, welches das Hydrothion aufnimmt, das der zweiten mit wässrigem schwefelsauren Silberoxyd befeuchtet, wodurch das Arsenwasserstoffgas beseitigt wird; hierauf folgt eine dritte U-Röhre, mit Bimsteinstücken gefüllt, die mit conc. Kalilauge getränkt sind; zur Entwässerung des Gases dient endlich noch eine Röhre mit Stücken von Kalihydrat; dann mit Vitriolöl oder wasserfreier Phosphorsäure.

Das aus Eisen erhaltene Wasserstoffgas kann dieselben Unreinigkeiten enthalten, wie das aus Zink; aufserdem hält es: 1. Eisenwasserstoffgas (s. Eisen), durch rauchende Salpetersäure oder wässrigen Queck-

silbersublimat zu zerstören. DUPASQUIER (*Compt. rend.* 14, 511). — 2. Den Dampf einer öligen Kohlenwasserstoffverbindung, welche sich um so reichlicher erzeugt, je mehr das Eisen Kohlenstoff enthält, und welche dem Gase einen eigenthümlichen widrigen Geruch ertheilt. Weingeist, durch welchen das Gas geleitet wird, hält dies Oel zurück, worauf es aus ihm durch Wasserzusatz abgeschieden werden kann. BERZELIUS.

Sowohl dem durch Zink, als dem durch Eisen erhaltenen Wasserstoffgase benimmt feuchtes Kohlenpulver in 24 Stunden allen Geruch. DÖBEREINER (*Schw.* 3, 377).

5. Man löst Zink, mit Eisen in Berührung, in wässrigem Kali. — *Man erhält so ein völlig geruchloses Gas.* RUNGE (*Pogg.* 16, 130).

Wie man aber auch das Wasserstoffgas dargestellt habe, so ist ihm, nach BISCHOF (*Kastn. Arch.* 1, 179) etwas Luft beigemengt, besonders wohl, weil die wässrigen Flüssigkeiten, welche bei der Darstellung des Gases ins Spiel kommen, Luft absorbirt enthalten. Der Stickgasgehalt lässt sich nicht entfernen, wohl aber nach DÖBEREINER (*Schw.* 42, 62) der Sauerstoffgasgehalt, indem man Platinschwamm einige Zeit im Gase verweilen lässt, welcher die Verbindung des Sauerstoffs mit einem Theil des Wasserstoffs zu Wasser vermittelt.

Eigenschaften. Farbloses Gas. Spec. Gewicht (S. 248). Nach der neuesten Bestimmung von DUMAS u. BOUSSINGAULT liegt es zwischen 0,691 und 0,695. Das Wasserstoffgas ist demnach $14\frac{1}{2}$mal leichter als die Luft, dient zum Füllen der Luftbälle, veranlasst das Emporsteigen der damit gefüllten Seifenblasen, entweicht schnell aus Gefäfsen mit nach oben gekehrter Oeffnung, langsam aus Gefäfsen, deren Oeffnung nach unten gekehrt ist. — Lichtbrechende Kraft (S. 98). — Sehr brennbar; unterhalt nicht das Verbrennen anderer Körper. — In reinem Zustande geruchlos, gewöhnlich ubelriechend. Kleine in das Gas gebrachte Thiere sterben fast augenblicklich; im Menschen erregt das reine Gas nach ein paar Zügen unangenehme Empfindungen auf der Brust und Verlust der Muskelkraft; mit Luft gemengt, lässt es sich langer einathmen. SCHEELE, FONTANA, H. DAVY. Es wirkt nur negativ schädlich, d. h. so lange es eingeathmet wird, gelangt kein Sauerstoffgas, welches zum Leben nöthig ist, in die Lunge. Die heftigen Zufälle, welche CARDONE (*Quart. J. of Sc.* 20, 393) wahrnahm, möchten von Unreinigkeiten im Gase abzuleiten sein.

Verbindungen. Der Wasserstoff vereinigt sich nur mit dem Sauerstoff und Chlor, also den elektronegativsten Körpern, unter Feuerentwicklung.

Wasserstoff und Sauerstoff.

A. Wasser. HO.

Vorkommen. Als in der Luft verbreiteter Dampf, Regen, Schnee, Quellwasser, Mineralwasser, Flusswasser, Meerwasser; als Krystallwasser mancher Mineralien; als Bestandtheil organischer Körper.

Bildung. Das Wägbare, was in 1 Maafs Sauerstoffgas enthalten ist, reicht genau hin, um das Wägbare von 2

Maafsen Wasserstoffgas in Wasser zu verwandeln. Beide Gase lassen sich bei gewöhnlicher Temperatur zu *Knallgas Knall-Luft* vermengen, ohne dass die Vereinigung des Sauerstoffs mit dem Wasserstoff zu Wasser erfolgt. Diese wird bald rasch, bald langsam veranlasst, und zwar 1. durch höhere Temperatur. — 2. Durch den elektrischen Funken. — 3. Durch rasche Zusammendrückung. — 4. Durch Platin und andere feste Körper. — 5. Durch Berührung mit organischen Stoffen, die in einer langsamen Verbrennung begriffen sind. — 6. Durch Berührung mit Wasser (?).

Zu 1. Nicht blofs die Flamme eines verbrennenden Körpers, sondern auch die Hitze eines rothglühenden Eisendraths und einer Kohle, deren Glühen am Tageslicht bemerklich ist, reicht hin, die rasche Verbindung zu veranlassen.

Zu 2. Ein noch so kleiner elektrischer Funken reicht zur Entzündung hin. — *Elektrisches Feuerzeug* — Der el. Funken leitet die Verbrennung blofs in den Puncten des Gemenges ein, die er berührt; allein das durch die Verbrennung erzeugte Feuer erhitzt die benachbarten Theile des Gemenges und so pflanzt sich die Verbrennung durch die ganze Masse fort. Ist jedoch das Knallgas mit fremdartigen Gasen gemengt, welche abkühlen (S. 489), so bleibt die Verbindung auf die kleinen Mengen von Gas beschränkt, auf welche der el. Funken unmittelbar wirkt. Daher entzündet sich 1 Maafs Knallgas nicht mehr durch den el. Funken, wenn es gemengt ist mit $\frac{1}{2}$ Maafs ölbildendem, oder mit 1 Sumpf-, oder 2 salzsaurem, oder 8 Wasserstoff-, oder 9 Sauerstoff-, oder mit 11 Stickoxydul-Gas, H. Davy; desgl. wenn es gemengt ist mit $1\frac{1}{2}$ Maafsen Cyan- oder 2 Ammoniak-, oder 3 kohlensaurem, oder 4 Kohlenoxyd-, oder 6 Stick-Gas. W. Henry (*Ann. Phil.* 25, 426). — 1 Maafs Knallgas, mit $\frac{1}{4}$ Maafs Kohlenoxydgas gemengt, lässt sich noch durch den el. Funken einer starken Leidener Flasche verpuffen, aber mit $\frac{1}{2}$ M. Kohlenoxydgas nicht mehr. Eben so bedeutet von den folgenden Zahlen die erste diejenige Zahl von Maafsen, welche, zu 1 Maafs Knallgas gefügt, die Verpuffung noch gestattet, und die zweite diejenige, welche die Verpuffung hindert: Hydrothiongas $\frac{1}{4}$ und $\frac{1}{2}$; ölbildendes Gas $\frac{1}{2}$ und 1; Ammoniakgas $\frac{1}{2}$ und 1; schwefligsaures Gas 1 und 2; kohlensaures Gas 2 und 3; Kohlenoxyd- oder salzsaures Gas 3 und 4; Wasserstoff- oder Stickoxydul-Gas 7 und 9; Luft 10 und 12; Sauerstoffgas 12 und 14. Die Wärmeentziehung kann nicht die einzige Ursache sein, da die Mengen derselben, die zur Hinderung der Verpuffung nöthig sind, ihrer Wärmecapacität nicht umgekehrt entsprechen. Turner (*Ed. Phil. J.* 12, 311).

Zu 3. Beim raschen Zusammenpressen der Knallluft in einer eisernen Röhre erfolgte die Verbindung unter Zersprengung der Röhre. Biot (*A. Gehl.* 5, 95; auch *Gilb.* 20, 99). — Lässt man dagegen Knallluft in einer oben verschlossenen, unten mit Quecksilber gesperrten Röhre 540 Meter tief ins Meer hinab, wo das Gasgemenge einen 50fachen Luftdruck auszuhalten hat, so erfolgt keine Vereinigung. Delaroche (*Schw.* 1, 172). — Schmelzt man in eine starke Glasröhre 2 Platindräthe, bringt in dieselbe Schwefelsäure-haltendes Wasser nebst einem Manometer (S. 232), um den Druck zu bestimmen, schmelzt die Röhre zu, und zersetzt das Wasser durch den elektrischen Strom, so erhält das sich entwickelnde Knallgas zuletzt eine Spannung von 150 Atmosphären, ist also aufs 150fache zusammengepresst, und dennoch erfolgt keine Wiedervereinigung. Degen (*Pogg.* 38, 454).

Zu 4. *Platin.* — Spiralförmig gewundener Platindrath, auf die Oeffnung einer Glasröhre gesetzt, aus welcher Wasserstoffgas ausströmt, und gelinde erhitzt, erglüht und bewirkt dann rasche Verbren-

nung des Wasserstoffgases. Bläst man die Flamme aus, so dass der Drath nicht mehr glüht, so kommt er bald wieder ins Glühen, und veranlasst dann wieder die rasche Verbrennung unter schwacher Verpuffung. (Aehnlich, aber schwächer, wirkt Palladiumdrath, während der Drath von Gold, Silber, Kupfer, Eisen und Zink nichts der Art zeigt.) H. DAVY.

Feiner spiralförmig gewundener Platindrath veranlasst schon bei 50 bis 51° die Entzündung der Knallluft. ERMAN. Hat solcher Drath längere Zeit in der Lampe ohne Flamme gedient (s. Weingeist), so ist er da, wo er glühte, zerfressen, matt und schwarzgrau, aus einem Geflechte zarter Fasern bestehend; ein solcher Drath wird schon zwischen 37 bis 50° in mit Luft gemengtem Wasserstoffgas an dem zerfressenen Theile glühend. PLEISCHL. — Platindrath, $^1/_{20}$ Millimeter dick, von 100 Windungen, wirkt im frischen Zustande erst bei 300° wasserbildend; öfters geglüht, schon bei 50 bis 60°. Taucht man ihn in kalte oder warme Salpetersäure, und trocknet ihn dann bei 200°, so wirkt er schon bei gewöhnlicher Temperatur, und wird glühend, wenn ein hinreichend starker Strom von mit Luft gemengtem Wasserstoffgas darauf gelangt; der Salpetersäure ähnlich, doch schwächer, wirkt die Schwefelsäure und noch schwächer die Salzsäure. Dieses durch Säuren ertheilte Vermögen behält der Platindrath in der freien Luft nur einige Stunden, in Gefäfsen, ihre Natur sey, welche sie wolle, über 24 Stunden. Der Drath verliert dieses Vermögen, wenn man ihn, mit Siegellack isolirt, 5 Minuten lang in isolirtes Quecksilber taucht, oder eben so lange einem raschen Strome von trockner Luft, oder von trocknem Sauerstoff-, Wasserstoff-, oder kohlensaurem Gas aussetzt. Ammoniak, Kali und Natron dagegen entziehen dem Drathe nicht dieses Vermögen. DULONG u. THÉNARD.

Platinfeile von mittlerer Gröfse zeigt gleich nach ihrer Bereitung das Vermögen, die Wasserbildung zu veranlassen, und wird in Knallluft heifs, ohne gerade zu glühen, verliert es aber in 1 bis 2 Stunden. Dasselbe lässt sich hierauf wieder ertheilen durch Glühen und Erkaltenlassen, und noch stärker durch Salpeter- oder Salzsäure, worauf die Feile in verschlossenem Gefäfse mehrere Tage lang die Kraft behält. Die Feile verliert, einem Luftstrome ausgesetzt, dies Vermögen langsamer, als der Drath. Auf Isolation kommt gar nichts an. Unter Wasser dargestellte Feile wirkt nicht bei gewöhnlicher Temperatur. DULONG u. THÉNARD.

Möglichst feines, so eben geschlagenes und, wie der Pfropf einer Ladung zusammengekrumpeltes (nicht glattes oder um einen Glasstab gewickeltes) Platinblech veranlasst bei gewöhnlicher Temperatur die Verpuffung der Knallluft, verliert jedoch diese Eigenschaft an der Luft in einigen Minuten, und erhält sie durch Glühen in einem verschlossenen Platintiegel wieder; im verschlossenen Gefäfse aufbewahrt, behält es diese Eigenschaft 24 Stunden. Man braucht es aber nur an der Luft zu entfalten und wieder zusammenzukrumpeln, so ist hiermit das Vermögen, Verpuffung zu bewirken, verloren gegangen, und jetzt ist, wie bei dickerem Bleche, eine Erhitzung bis zu 200 bis 300° nöthig, um die Wasserbildung einzuleiten, welche dann ohne alle Entflammung erfolgt. DULONG u. THÉNARD.

Wenn eine Platinplatte die Verbindung des Knallgases bewirken soll, so muss ihre Oberfläche von allen Unreinigkeiten befreit sein. Eine solche *präparirte Platinplatte* lässt sich auf folgende Weisen darstellen: a. Man wendet 2 Platinplatten als Elektroden einer starken Batterie an, und zersetzt 5 Minuten lang Schwefelsäure von 1,336 spec. Gew. Die Platte, welche als Anode diente, zeigt nur geringe Wirkung auf Knallgas, und, wofern die Schwefelsäure mit Metall und andern Stoffen verunreinigt war, die sich auf die negative Elektrode absetzen, gar keine. Aber die Platte, welche die + El. in die Schwefelsäure leitete, ist höchst wirksam. Sind daher die beiden Elektroden in den

obern Theil einer mit verdünnter Schwefelsäure gefüllten und darin umgestülpten Glasröhre eingeschmolzen, so dass das sich entwickelnde Knallgas die Platten umgibt, so verschwindet es beim Unterbrechen des elektrischen Stromes allmälig wieder. Nimmt man die + Platte aus der Säure, wäscht sie mit Wasser, und bringt sie in Knallgas, so bewirkt sie dessen Verdichtung erst langsam, dann immer rascher, und erhitzt sich oft bis zum Glühen und (nach 13 bis 40 Minuten) bis zur Explosion des Knallgases. Erfolgt keine Explosion, und ersetzt man das Knallgas im Verhältniss, als es sich verdichtet, durch frisches, so nimmt die Wirkung immer mehr ab und hört endlich auf, aber sie dauert um so länger, je reiner das angewandte Sauerstoff- und Wasserstoff-Gas, daher am längsten bei dem durch Elektricität erhaltenen Knallgase. Nach dem bloſsen Abspülen mit Wasser zeigt sich die Platte nicht so wirksam, wie nach ¼stündigem Eintauchen in dasselbe, wodurch die der Platte noch anhängende Schwefelsäure vollständiger entzogen wird. Wäscht man die Platte mit Wasser, trocknet sie dann mit Leinwand oder Papier ab, wäscht sie wieder, und trocknet sie wieder, so wirkt sie jetzt rascher im Knallgas, weil sie trocken ist. Wird sie nach dem Trocknen in der Weingeistflamme geglüht, so wirkt sie eben so gut; wird sie aber in der Löthrohrflamme des Weingeistes stärker geglüht, so wirkt sie schwächer; auch wird ihre Kraft geschwächt, wenn der Weingeist Unreinigkeiten, wie Salze enthält, oder Ruſs absetzt. Die präparirte Platte behält ihre Kraft an der freien Luft höchstens 12 Stunden, in einer Glasröhre eingeschmolzen, über 8 Tage, noch länger unter verdünnter Schwefelsäure oder wässrigem Kali, und unter reinem Wasser sogar 53 Tage lang, während, wenn das Wasser in Holzgefäſsen stand, die Kraft in 40 Stunden zerstört wird. — Auch eine Platinplatte, welche in einer concentrirteren oder verdünnteren Schwefelsäure (als 1,336), oder in wässriger Salpetersäure, Kleesäure, Weinsäure, Citronsäure, Essigsäure, phosphorsaurem, chlorsaurem oder salpetersaurem Kali, schwefelsaurem Natron oder schwefelsaurem Kupferoxyd als Anode diente, zeigt sich eben so kräftig; bei Salzsäure zeigt sie sich schwächer, bei kohlensaurem Kali oder Natron noch schwächer und bei ätzendem Kali ohne Wirksamkeit. Faraday.

b. Eben so wirksam, wie durch die Anwendung der Elektricität, wird die Platte, wenn man sie, während sie in der Weingeistflamme erhitzt wird, mit einem Stück Kalihydrat reibt, den geschmolzenen Ueberzug 2 Minuten im Fluss erhält, dann die Platte 5 Minuten lang in Wasser hält und abschwenkt, dann 1 Minute in heiſses Vitriolöl taucht, endlich ¼ Stunde in reinem Wasser wäscht. Statt des Kalihydrats dient auch Borax oder kohlensaures Natron. — Minder vollständig wirken folgende Mittel: Schmelzen von Borax oder kohlensaurem Natron auf der Platte und Waschen mit Wasser macht sie mäſsig wirksam. Blosses 1 Minute langes Erhitzen der Platte in Vitriolöl, darauf Waschen mit Wasser macht sie sehr wirksam; entfernt man jedoch die Schwefelsäure, statt durch Wasser, durch Glühen, so wird sie unwirksam, weil die Säure Unreinigkeiten zurücklässt. Kochen mit Salpetersäure, besonders mit concentrirter, dann Waschen mit Wasser liefert eine sehr wirksame Platte. Erhitzen mit verdünnter Schwefel-, Wein- oder Essig-Säure wirkt nur bisweilen, je nach der Natur der Unreinigkeit. Kochen mit wässrigem Kali macht, je nach der auf der Oberfläche des Platins vorhandenen Unreinigkeit die Platte oft sehr wirksam, oft nicht; im letzteren Fall wird sie wirksam durch nachheriges Scheuern mit Schmirgel und wässrigem Kali. Manche Platten werden durch Glühen in der Weingeistflamme wirksam, andere nicht; einige, die es in der gewöhnlichen Flamme geworden waren, verlieren ihre Kraft beim Erhitzen in der Löthrohrflamme des Weingeistes, weil sich manche Unreinigkeiten beim Glühen fester ansetzen, oder auch aus der Flamme Unreinigkeiten, vielleicht selbst Kohlenstoffplatin hinzutreten. Reiben mit Schmirgel und verdünnter Schwefelsäure oder wässrigem Kali mittelst eines Korkes macht die Platte ziemlich wirksam; Reiben mit Holzasche,

Wasser und Kork, oder mit Kreide und Wasser, oder mit Kohle und Wasser, oder mit Seidenpapier und Wasser weniger. FARADAY.

Das nach a oder b gesäuberte Platin reibt sich auf eigenthümliche Art an einander, wird, auch nach dem Glühen, von reinem Wasser leicht und gleichförmig benetzt, und entwickelt, als Elektrode dienend, an jedem Puncte Gasblasen, was sich alles bei gewöhnlichem Platin anders verhält; diese Eigenschaften verliert es schon bei 24stündigem Liegen an der Luft, erhält sie aber durch geringe Erhitzung wieder. (Auch Bergkrystall und Obsidian lassen sich erst nach der Behandlung mit Vitriolöl und Wasser und nach dem Trocknen mit Wasser gleichförmig benetzen, was aber bei 24stündigen Aussetzen an die Luft, oder Abwischen mit der reinsten Leinwand wieder vergeht). FARADAY.

Platinschwamm, d. h. Platin in dem lockeren Zustande, wie es nach dem gelinden Glühen des Platinsalmiaks ($NH^4Cl,PtCl^2$) zurückbleibt, veranlasst bei gewöhnlicher Temperatur die Verbrennung des mit Sauerstoffgas oder Luft gemengten Wasserstoffgases, erst die langsame, dann, wenn er ins Glühen gekommen ist, die rasche. Das Erglühen erfolgt nahe bei 0° langsamer, als in höherer Temperatur. Auch wenn in einem Gasgemenge neben Wasserstoffgas nur höchst wenig Sauerstoffgas, oder neben Sauerstoffgas nur höchst wenig Wasserstoffgas vorhanden ist, so erfolgt so lange langsam Wasserbildung, bis das in der kleinern Menge vorhandene Gas völlig zu Wasser geworden ist. DÖBEREINER.

Um möglichst wirksamen Platinschwamm zu erhalten, kommt es auf gröfste Reinheit des Platins an. Man befreit das Platinblech und besonders die Feile durch concentrirte Salzsäure von anhängendem Eisen, (welches sonst mit dem Platinsalmiak niederfällt und die Zündkraft schwächt), kocht dann das Platin mit conc. Salpetersäure aus, löst es dann in Salpetersalzsäure, dampft die Lösung bis zur Syrupdicke ab, dann nach Zusatz von reiner Salpetersäure noch weiter, giefst die Lösung von dem etwa entstandenen Niederschlage ab, versetzt sie in der Kälte mit etwas destillirtem Wasser, fällt sie mittelst einer concentrirten Lösung von gereinigtem Salmiak in destillirtem Wasser, die zuvor mit etwas Weingeist versetzt werden kann, giefst die Flüssigkeit vom niedergefallenen Platinsalmiak ab, und wäscht denselben vielmals mit kaltem destillirten Wasser; wäscht man zu wenig, so erhält man nach dem Glühen nicht einen weifsgrauen, sondern einen schwarzgrauen, wenig zündenden Schwamm. Auch ist es gut, den Niederschlag mit 80-procentigem Weingeist einmal stark zu erhitzen und ihn dann noch 4mal mit Wasser abzuwaschen. Zuletzt wird der Niederschlag mit wenig wässrigem Ammoniak befeuchtet und geglüht. Dieser Schwamm zündet noch nach 12 Tagen bei — 2,5°. R. BÖTTGER (*Schw.* 63, 370; 68, 390). — Zur Fällung der Platinlösung muss sublimirter Salmiak genommen werden, weil anderer fixe Salze enthält; es ist zweckmäfsiger, den Platinschwamm gleich nach dem Glühen des Platinsalmiaks auszuwaschen, als diesen vor dem Glühen. MOHR. — Zu heftig geglühter Platinschwamm bewirkt keine Entzündung mehr, aber noch die langsame Verbrennug. DULONG u. THÉNARD. — Zur Darstellung der *Platinkugeln* (S. 482) ist dem Thone der natürliche oder künstliche Meerschaum vorzuziehen. Man verwandelt diesen durch Reiben mit Wasser in eine steife kleisterartige Masse, mengt diese mit viel Platinsalmiak, formt diese zu Kugeln, Schälchen u. s. w., die man langsam trocknet und langsam glüht. DÖBEREINER (*J. pr. Chem.* 17, 158).

Der Platinschwamm verliert seine Zündkraft an der freien Luft in einigen Stunden bis Tagen, DÖBEREINER; jedoch langsamer als Platin-Drath oder -Feile, und zwar schneller in feuchter Luft, als in trockner, während Befeuchten mit Wasser oder Hindurchleiten von Wasserdampf die Kraft nicht merklich schwächt. DULONG u. THÉNARD. — Bei solchem der Luft dargeboten gewesenen Platin reicht oft noch die Wärme der Hand hin, während man das mit Luft gemengte Wasserstoffgas darauf strömen lässt, die Entzündung zu veranlassen. Selbst das mit Wasser

oder Weingeist befeuchtete schwammige Platin (nicht das mit Salpetersäure oder wässrigem Ammoniak befeuchtete) veranlassen in Knallluft eine langsame, sich erst in einigen Stunden beendigende Wasserbildung. Döbereiner. Durch Glühen und Erkaltenlassen wird das verlorene Vermögen wieder hergestellt, Döbereiner; dessgleichen durch Befeuchten mit Salpetersäure und Trocknen bei 200°; das durch letzteres Mittel ertheilte Vermögen wird durch Kali oder Natron dem Platin nicht entzogen. Dulong u. Thénard.

Ammoniakgas hebt die Zündkraft auf; schon 1 Tropfen wässriges Ammoniak, im Zimmer verdunstend; daher auch die Nähe der Pferdeställe, sofern diese Ammoniak entwickeln, den Schwamm unwirksam macht. Böttger. Der Dunst von Salpetersäure oder Chlor stellt die durch Ammoniak aufgehobene Zündkraft wieder her, und der Schwamm entwickelt, bevor er die Entzündung des mit Luft gemengten Wasserstoffgases veranlasst, Dämpfe des erzeugten Ammoniaksalzes. Auch Hydrothiongas, und der Dampf des Schwefelammoniums, und besonders der des Schwefelkohlenstoffes heben die Zündkraft auf, die sich dann durch den Dunst von Salpetersäure oder Chlor nicht wiederherstellen lässt, aber wohl durch eine, lange nicht bis zum Glühen gehende, Erhitzung. Schweigger (*Schw.* 63, 375). — Da sich beim Auflösen des Zinks in Schwefelsäure bisweilen Hydrothiongas entwickelt, so kann dieses die Kraft des Schwammes aufheben, die aber durch Glühen wieder hergestellt wird. Artus (*J. pr. Chem.* 6, 176). — Kohlensaures oder salzsaures Gas, in welches man den Schwamm kurze Zeit taucht, vermehren eher die Zündkraft. Döbereiner.

Eine Platinkugel wird, über Quecksilber aufbewahrt, in 24 Stunden unwirksam. Sie bleibt wirksam, in einer Flasche voll Sauerstoffgas, Wasserstoffgas, kohlensaurem Gas oder Luft eingeschlossen; verweilt sie 5 Minuten in salzsaurem Gas, so verliert sie einen Theil ihrer Kraft, noch mehr in ölbildendem oder Steinkohlengas, und eben so lange in schwefligsaurem, Hydrothion- oder Ammoniak-Gas, alle. Mit Wasser befeuchtet, wirkt sie anfangs sehr schwach auf Knallgas, allmälig stärker, im Verhältniss, als Wasser verdunstet. Die mit Schwefel-, Salz- oder Salpeter-Säure befeuchtete Kugel wirkt gar nicht auf Knallgas. Die mit Weingeist oder Aether befeuchtete wirkt anfangs langsam, aber die Wirkung nimmt rascher zu, als bei der mit Wasser befeuchteten. Turner.

Der Platinschwamm, der in Döbereiner's Platinfeuerzeug dient, verliert aus folgenden Ursachen an Wirksamkeit: 1. Die feinen Stäubchen der Luft lassen nach ihrem Verbrennen auf ihm Asche zurück. — 2. Das vom Wasserstoffgas fortgerissene schwefelsaure Zinkoxyd gibt im Schwamm durch Reduction des Zinks während der Einwirkung des verbrennenden Wasserstoffgases Zink-Platin, wodurch der Schwamm hart und etwas schmiedbar wird, und alle Zündkraft verliert. Man stellt diese wieder her, wenn man den Schwamm ¼ St. mit Vitriolöl in einer Porcellanschale bis zum anfangenden Verdampfen der Säure erhitzt, dann 6mal mit Wasser auskocht, bis er Lackmuspapier nicht mehr röthet. Verjagung der Schwefelsäure durch Glühen zerstört die Zündkraft, weil dann das von der Säure aus der Schale aufgenommene Alkali auf dem Schwamm als feiner Ueberzug zurückbleibt. Mohr (*Ann. Pharm.* 18, 55).

Platin-Papierasche. Weifses Fliefspapier, 3mal mit der Lösung von Chlorplatin-Salmiak getränkt, dann verbrannt, lässt höchst zart vertheiltes Platin von der Form des Papiers, welches die Entzündung des mit Luft gemengten Wasserstoffgases noch schneller veranlasst, als Schwamm. Pleischl. Diese Form ist höchst wirksam, um so mehr, je reiner das Platin. Verbrennt man, 3mal mit der Lösung des Chlorplatins getränktes Papier, so zeigt die erhaltene Asche ihre Kraft nahe bis zu — 20°; bei dieser Temperatur wirkt sie durchaus nicht mehr, aber sogleich wieder, wenn man die Erkältung vermindert. Die Asche behält ihre

Kraft bei längerem Aussetzen an die Luft. Sollte sie nicht ihre volle Zündkraft zeigen, so erhält sie dieselbe durch Kochen mit Salpetersäure und darauf folgendes ziemlich starkes Glühen. Umgibt man eine Thermometerkugel mit dieser Asche, und lässt auf dieselbe in einem vollständigen Vacuum Wasserstoffgas strömen, so erfolgt keine Temperaturerhöhung; ist aber das Vacuum nur bis auf 1½ Zoll Quecksilberhöhe hervorgebracht, so erglüht die Asche beim Einströmen von Wasserstoffgas; wiewohl hierbei das Sauerstoffgas 18mal ausgedehnter ist, als in der gewöhnlichen Luft. DELARIVE u. MARCET (*Ann. Chim. Phys.* 39, 328).

In Blättchen reducirtes Platin. Man erhitzt ein wässriges Gemisch von Chlorplatin und weinsaurem Natron in einer ¾ Zoll weiten, 30 Zoll langen Glasröhre bis zur anfangenden Trübung und setzt es dann mehrere Tage dem Sonnenlichte aus. Das meiste Platin reducirt sich und setzt sich an die Wandungen in dünnen schwarzgrauen Blättchen ab. Man stülpt die Röhre mit der Flüssigkeit in ein mit Wasser gefülltes Gefäfs um, und füllt sie mit Wasserstoffgas; das Platin wird hierdurch sogleich silberweifs, und läfst sich auf mechanische Weise leicht von der Röhre ablösen. Es besitzt bedeutende Zündkraft. DÖBEREINER (*Schw.* 47, 133).

Platinmohr oder *Platinschwarz.* Platin, aus wässrigen Lösungen in besonders fein vertheilter, vielleicht amorpher, Gestalt, als zartes schwarzes Pulver reducirt. Die verschiedenen Darstellungsweisen s. bei Platin. Er entflammt augenblicklich mit Luft gemengtes Wasserstoffgas, geht jedoch durch das hierbei eintretende Glühen in einen dem Platinschwamme ähnlichen Zustand über. Der Platinmohr zieht gleich nach seiner Bereitung aus der Luft begierig viel Sauerstoffgas in sich, kein, oder höchst wenig Stickgas. Wird er daher über Quecksilber mit reinem Wasserstoffgas zusammengebracht, so verwandelt er eine bedeutende Menge desselben mittelst des absorbirten Sauerstoffes in Wasser. Hierauf der Luft dargeboten, beladet er sich, wenn seine Aggregation nicht durch das Erglühen verändert wurde, ungefähr mit eben so viel Sauerstoff, wie er zuvor enthielt, und erhält dadurch wieder die Eigenschaft, Wasserstoffgas zu verbrennen u. s. w. 10 Gran, durch Zink dargestellter Mohr verdichten 0,42 C. Zoll Wasserstoffgas, halten also 0,21 C. Z. Sauerstoffgas verschluckt; 10 Gran durch Zucker dargestellter verdichten 0,75 und 10 Gran nach EDM. DAVY dargestellter verdichten 1,10 C. Zoll Wasserstoffgas, also hält letzterer 0,55 C. Zoll Sauerstoffgas verschluckt. Setzt man das spec. Gewicht des Mohrs = 16,000, so hält hiernach 1 Maafs Mohr durch Zink 97, 1 Maafs Mohr durch Zucker 173 und 1 Maafs Mohr nach EDM. DAVY bereitet 253 Maafs Sauerstoffgas verschluckt. Der Mohr saugt hiernach Sauerstoff in sich und trägt ihn auf brennbare Stoffe über. DÖBEREINER (*J. pr. Chem.* 1, 114. — *Ann. Pharm.* 14, 10). — 10 Gran Mohr verdichten über Quecksilber unter Wasserbildung 0,98 C. Zoll Wasserstoffgas, müssen also 0,49 C. Z. Sauerstoffgas absorbirt enthalten haben. W. HENRY (*Phil. Mag. J.* 6, 364). — Digerirt man den MOHR mit verdünnter Salzsäure, so entsteht durch den Sauerstoff des Mohrs, welcher an den Wasserstoff der Salzsäure tritt, theils Zweifach-Chlorplatin, welches sich löst, theils Einfach-Chlorplatin, welches sich dem Mohr anhängt und ihm seine Zündkraft nimmt, welche jedoch durch Kali wiederhergestellt wird. — Ammoniakgas benimmt dem Mohr augenblicklich die Zündkraft; schwaches Erwärmen oder Anhauchen mit salzsaurem Gas stellt sie wieder her. DÖBEREINER (*Ann. Pharm.* 1, 29).

Iridium. Schwammiges Iridium, durch Glühen von Platinsalmiak erhalten, erhitzt sich stark in Knallgas und erzeugt Wasser, ohne Verpuffung. DULONG u. THÉNARD. Es besitzt eine stärkere Zündkraft, als Platinschwamm, und verliert sie nicht so leicht an der Luft, aber durch Ammoniak. DÖBEREINER. — *Iridiummohr*, durch Aussetzen eines Gemisches von schwefelsaurem Iridium und Weingeist ans Sonnenlicht,

Auswaschen des erhaltenen Niederschlags mit fast kochendem Wasser und Trocknen desselben bei 100° dargestellt, entflammt rasch die Knallluft. DÖBEREINER (*Schw.* 63, 465).

Schwammiges *Osmium* veranlasst bei 40 bis 50° und schwammiges *Rhodium* bei 240° die Wasserbildung. DULONG u. THÉNARD.

Das Blech und die Feile von *Palladium* verhalten sich wie die von Platin. Schwammiges Palladium entzündet das Knallgas bei gewöhnlicher Temperatur. DULONG u. THÉNARD. — Palladiumblech lässt sich auf dieselbe Weise durch den elektrischen Strom in verdünnter Schwefelsäure oder durch Erhitzen mit Vitriolöl präpariren, wie Platin (S. 501 u. 502); nur darf in beiden Fällen die Säure nicht zu lange wirken wegen der Lösung des Palladiums. FARADAY — Pulveriges Palladium, durch Glühen des Cyanpalladiums erhalten, erhitzt sich in einem Strom von Wasserstoffgas und gemeiner Luft bis zum Glühen und zur Verpuffung, jedoch schwieriger, als schwammiges Platin, am besten, wenn sich das Palladium in der Vertiefung einer Kohle befindet, und das Wasserstoffgas darauf geleitet wird. PLEISCHL. — Palladium-Papierasche wirkt fast so kräftig, wie die Platin-Papierasche (S. 504), um so kräftiger, je reiner das Palladium, und verliert die Kraft nicht bei längerem Aussetzen an die Luft. DELARIVE u. MARCET.

Gold in feinen Blechen wirkt bei 260° auf das Knallgas, in etwas dickeren bei 280. Goldstaub, aus der Lösung durch Zink gefällt und bei niederer Temperatur getrocknet, wirkt erst bei 120°, nach dem Glühen dagegen schon bei 55°. DULONG u. THÉNARD. — Auch das Goldblech lässt sich durch Elektricität oder durch Erhitzen mit Vitriolöl wirksam machen. FARADAY. — Gold-Papierasche wirkt erst bei 50°. DELARIVE u. MARCET.

Silber-Blech wirkt schwächer als Goldblech, doch noch unter dem Siedpuncte des Quecksilbers. Silber aus seiner Auflösung durch Zink als Pulver gefällt und geglüht, wirkt bei 150°. DULONG u. THÉNARD. — Das Silber lässt sich nicht durch den elektrischen Strom in verdünnter Schwefelsäure oder durch Erhitzen mit concentrirter präpariren. FARADAY. — Silber-Papierasche wird in Knallgas erst bei 120 bis 150° rothglühend. DELARIVE u. MARCET. — Auch das aus dem Oxyd durch Erhitzen mit Wasserstoffgas reducirte Silber wirkt erst bei höherer Temperatur. W. CH. HENRY.

Kupfer, durch Wasserstoffgas aus dem Oxyde reducirt, an der Luft in einem Strom Wasserstoffgas auf 264° erhitzt, entzündet dasselbe nicht, sondern oxydirt sich nur; bei einer höhern Temperatur kommt es ins Glühen, sofern es fortwährend den aufgenommenen Sauerstoff an den Wasserstoff abtritt, und wieder frischen aufnimmt, und das Glühen dauert dann noch fort, wenn man aufhört, von aufsen zu erhitzen. Aehnlich verhalten sich Nickel und Kobalt. Auch aus seinem Oxyde durch Wasserstoffgas reducirtes Eisen bewirkt bei der Temperatur, bei welcher sein Oxyd durch das Wasserstoffgas zersetzt wird, rasch die Entzündung. Durch Wasserstoffgas reducirtes Blei ist ohne Wirkung. — Drehspäne von Kupfer oder Eisen, Zinkfolie und Holzkohle wirken auf das Knallgas erst nahe beim Siedepunct des Quecksilbers. W. CH. HENRY. — Kobalt und Nickel in Masse wirken bei 300°. DULONG u. THÉNARD.

Kohle (schon H. DAVY fand, dass eine dunkelglühende Kohle die langsame Verbindung veranlasst), Bimstein, Porcellan, Bergkrystall und Glas (vgl. die S. 481 angeführte Beobachtung von GROTTHUSS und H. DAVY) wirken noch unter 350°; die Wirkung des Flussspaths ist sehr schwach. Eckige Glasstücke erzeugen in einer gegebenen Zeit noch einmal so viel Wasser, als abgerundete von gleichviel Oberfläche. Quecksilber, fast bis zum Sieden erhitzt, scheint keine Wasserbildung zu veranlassen. DULONG u. THÉNARD.

Fremdartige Gase, dem Knallgas beigemengt, erschweren oder hemmen völlig diese Wirkung des Platins und der übrigen genannten Metalle.

Mengt man 1 Maafs Knallgas mit verschiedenen Maafsen der folgenden Gase, und bringt in das Gemenge Platinschwamm, so zeigt sich dieser noch wirksam bei 10 Maafsen Sauerstoff-, Wasserstoff-, Stick-, Ammoniak- oder Sumpf-Gas und bei 6 Maafsen salzsaurem Gas; dagegen wird die Verbindung gehindert oder sehr erlangsamt durch 11 Maafs Stickoxydul-, durch 3 M. kohlensaures, durch 1½ M. ölbildendes, durch 1 M. Cyan- oder durch ½ M. Kohlenoxyd-Gas. W. Henry (*Ann. Phil.* 25, 426).

In einem Gemenge von 1 Maafs Knallgas mit 1 M. Kohlenoxyd-, Hydrothion- oder ölbildendem Gas, worin Platinschwamm unwirksam ist, wird Liebig's Platinschwarz augenblicklich glühend und bewirkt rasche Entflammung. W. Henry (*Phil. Mag. J.* 6, 364).

In einem Gemenge von 1 oder 2 Maafs Knallgas und 1 Maafs Kohlenoxydgas erfolgt durch Platinschwamm langsame Verdichtung; ein Gemenge von 1 M. Wasserstoffgas, beinahe 1 Kohlenoxyd und 1 Sauerstoffgas wird durch die Platinkugel langsam, aber vollständig verbrannt, und durch den Platinschwamm oft unter Verpuffung entzündet. Ein Gemenge von 5 M. Wasserstoffgas, 1 Kohlenoxydgas und 3 Sauerstoffgas wird gerade langsamer verdichtet, als ein Gemenge, welches weniger Wasserstoffgas enthält. Bei allen diesen langsamen Verbrennungen entsteht Kohlensäure und Wasser zugleich. Bei 1 Maafs Knallgas auf 1 Kohlenoxyd verbinden sich ⅚ des Sauerstoffs mit Kohlenoxyd und ⅙ mit Wasserstoff. Je mehr das Gemenge Kohlenoxyd enthält, desto mehr entsteht Kohlensäure, je mehr Wasserstoff, desto mehr Wasser. W. Henry.

Ist 1 Maafs Knallgas mit 1 M. ölerzeugendem Gas gemengt, so verdichtet die Platinkugel fast blofs ersteres; bei einem gröfseren Verhältniss von Knallgas entsteht mehr Kohlensäure, durch Verbrennung des ölbildenden Gases. — In einem Gemenge von Wasserstoff-, Kohlenoxyd-, ölbildendem und Sauerstoff-Gas werden vorzüglich erstere oxydirt, und das ölerzeugende Gas bei wenig Wasserstoff- und unzureichendem Sauerstoff-Gas fast gar nicht. — In einem Gemenge von 1 Maafs Knallgas mit ⅕ bis 10 M. Sumpfgas verdichtet die Platinkugel blofs ersteres; erst wenn das Knallgas mehr als das 5fache vom Sumpfgas beträgt, entsteht etwas Kohlensäure, und noch mehr, wenn mehr Sauerstoffgas vorhanden ist, in welchem Falle die Kohlensäurebildung erfolgt, wenn das Knallgas mehr als das Vierfache von Sumpfgas beträgt. W. Henry.

Die Wirkung einer Platinkugel auf das Knallgas wird durch die gröfsten Mengen von zugefügtem Wasserstoffgas, Sauerstoffgas, kohlensaurem Gas, Stickoxydulgas oder Luft nicht gehemmt; sie ist bei $1/7$ Maafs Kohlenoxydgas auf 1 Maafs Knallgas ziemlich gut, bei ⅕ in der Kälte sehr schwach, beim Erwärmen gut, und bei ⅓ M. Kohlenoxyd in der Kälte 0, beim Erwärmen schwach; bei $1/75$ Maafs schwefligsaurem Gas ist die Wirkung anfangs rasch, hört aber auf, ehe alles Knallgas verzehrt ist; auch bei $1/37$ bis $1/18$ schwefligsaurem Gas wirkt das Platin anfangs schnell, hört aber bald auf; bei $1/15$ wirkt es gar nicht, auch nicht beim Erwärmen. Bei $1/59$ M. Hydrothiongas anfangs rasche Wirkung, die aber aufhört, ehe alles verzehrt ist; bei $1/29$ Maafs sehr langsame, unvollständige, und bei $1/19$ gar keine Wirkung, auch nicht beim Erwärmen. Bei ¼ Maafs salzsaurem Gas schnelle, vollständige Wirkung, bei 3 M. langsame, aber noch vollständige, bei 5 M. sehr geringe Wirkung. Bei $1/9$ Maafs Ammoniakgas schnelle, bei ⅕ langsame, aber vollständige, bei ⅓ M. in der Kälte keine, in der Wärme starke Wirkung. Im Falle der Erwärmung wurde dem Platin die Hitze ertheilt, dass es eben die Hand brannte. Turner (*Ed. J. of Sc.* 12, 311).

Ein präparirtes Platinblech verhält sich gegen 1 Maafs Knallgas mit folgenden Gasen gemengt, wie folgt: Am wenigsten hält beigemengtes Stickoxydul die Wirkung auf; hierauf folgt Wasserstoffgas, dann Stickgas, dann Luft und Sauerstoffgas; hierbei waren 4 Maafse dieser Gase einem M. Knallgas beigemengt. Auch bei 4 M. kohlensaurem Gas erfolgt die Verbindung schnell. ¼ bis 4 M. Kohlenoxydgas

heben die Wirkung auf; die aus dem Gemenge genommene Platinplatte zeigt sich in reinem Knallgas völlig wirksam; in einem Gemenge von 33 M. Knallgas, 2 Kohlenoxydgas und 1 Sauerstoffgas steigert sich die anfangs langsame Wirkung nach 40 Minuten bis zur Verpuffung. $^1/_{20}$ bis $^1/_{16}$ Maafs Hydrothion- oder Phosphorwasserstoff-Gas hebt die Wirkung völlig auf, und das Platin zeigt sich jetzt auch im reinen Knallgas unwirksam. Auch Schwefelkohlenstoffdampf hebt die Wirkung auf, ohne jedoch dem Platin die Zündkraft zu rauben. In 1 Maafs Knallgas und $^1/_{99}$ ölbildendem Gas tritt nach 50 Minuten schwache Wirkung und nach 85 Minuten Verpuffung ein; diese erfolgt bei $^1/_{49}$ ölbildendem Gas in 2 Stunden; aber in einem Gemenge von 1 Maafs Knallgas, $^1/_{43}$ ölbildendem Gas und $^1/_{14}$ M. Sauerstoffgas zeigt sich in 45 Stunden keine Wirkung. Aetherdampf hält die Wirkung auf, doch nicht ganz; der Dampf flüchtiger Oele hindert sie noch mehr; in diesen Fällen wird blofs das Wasserstoffgas langsam verbrannt, Aether und Oele bleiben unzersetzt. Dem Platinblech ähnlich verhält sich der Platinschwamm. Faraday.

Lässt man mit verschiedenen Gasen gemengtes Wasserstoffgas in der Luft auf Platinschwamm strömen, so zeigt sich folgendes: Ein Gemenge von 1 Maafs Wasserstoffgas und 6 M. kohlensaurem macht den Schwamm erglühen, wiewohl es durch die Lichtflamme nicht entzündbar ist. 1 M. Wasserstoffgas mit 1 M. Stickgas bringt den Schwamm zum Glühen. 3 M. Wasserstoffgas mit 1 M. Kohlenoxyd- oder ölbildendem Gas bewirkt kein Erglühen. Wasserstoffgas, mit dem Dampf von Aether oder von dem flüchtigern Oele des Oelgases beladen, bewirkt Erglühen. Wasserstoffgas durch Zersetzung des Wassers mittelst glühenden Eisens dargestellt (S. 498, 3), selbst nachdem es 7 Tage über Wasser gestanden, und allen stinkenden Geruch verloren hat, wird weder durch den Schwamm, noch durch das präparirte Platinblech afficirt, und selbst ein Gemenge von 1 Maafs dieses Gases mit 3 M. gewöhnlichem Wasserstoffgas und 2 M. Sauerstoffgas wird durch das präparirte Platinblech nicht verändert; vielleicht wegen beigemengten Kohlenoxydgases. Faraday (*Pogg.* 33, 149).

Blofs das unreine ölbildende Gas hindert die Wirkung des Platins auf das Knallgas, nicht das gut mit Kali gewaschene. Auf das Gemenge von Knallgas mit viel ölbildendem Gas wirkt der Platin-Schwamm in einigen Minuten, wobei er blofs das Wasserstoffgas verdichtet, so dass sich hierdurch Wasserstoffgas und ölbildendes Gas scheiden lassen. Auch der Dampf von Schwefeläther, Steinöl und andern flüchtigen Oelen hemmt nicht die Wirkung des Platinschwammes auf das Knallgas; im Gegentheil erhitzt sich der Schwamm bei Gegenwart von Aether so bedeutend, dass ein kleiner Theil des Aethers mit verbrennt und Kohlensäure erzeugt. Graham (*N. Quart. J. of Sc.* 6, 354).

In einem Gemenge von 1 Maafs Knallgas und $^1/_{30}$ bis $^1/_{12}$ Kohlenoxydgas bewirkt präparirtes Platinblech in 24 Stunden geringe Volumverminderung; Platinschwamm gibt in 5 Minuten schwache, in 2 Stunden starke Verminderung. Hält das Gemenge $^1/_3$ Kohlenoxyd, so ist die Verdichtung langsamer und beträgt nach 1 Tag nur $^1/_5$; hierbei entsteht verhältnissweise neben wenig Wasser jedesmal viel Kohlensäure. Ist 1 Maafs Sauerstoffgas mit 2 M. Wasserstoffgas und 2 M. Kohlenoxyd gemengt, so nimmt letzteres 8 bis 10mal so viel Sauerstoff auf, als ersteres. Also hält Kohlenoxyd die Wirkung des Platins nicht auf, sondern erschwert sie nur, vielleicht weil es sich den Sauerstoff vorzugsweise aneignet. — Auf ein Gemenge von 1 Maafs Knallgas und $^1/_{37}$ M. durch Kali gereinigtes ölbildendes Gas wirkt die präparirte Platinplatte schon in der ersten Minute; nach 10 Minuten ist schon $^1/_5$ des Gemenges verdichtet, nach 15 Minuten $^1/_3$, die Platte erhitzt sich weit über 100°, und es bleibt blofs $^1/_{12}$ des Gemenges übrig. Auch bei $^1/_{18}$ M. ölbildendem Gas ist die Wirkung in $^1/_4$ Stunde deutlich und nach 2 Tagen vollständig. Auch bei $^1/_2$ M. ölerzeugendem Gas wird die Wirkung von Platinschwamm durchaus nicht verzögert. Bei 1 M. ölerzeu-

gendem Gas auf 1 M. Knallgas wirkt der Platinschwamm zwar augenblicklich, aber er verdichtet blofs die Hälfte, und Kali nimmt vom übrigen Gase nichts auf. Bei 3 M. ölbildendem Gase bewirkt der Platinschwamm erst nach Stunden einige Verdichtung, und ein Gemenge von 1 M. Knallgas und 20 ölbildendem Gas wird durch LIEBIG's Platinschwarz noch verdichtet. In allen diesen Fällen bildet sich bald keine, bald sehr wenig Kohlensäure. Alle Gase, welche die Wirkung des Platins aufhalten, äufsern selbst Affinität gegen Sauerstoff. W. CH. HENRY.

Von den über diese merkwürdige Eigenschaft des Platins und anderer Metalle gegebenen Erklärungen ist folgende von DELARIVE bei weitem die wahrscheinlichste: Das Platin bedeckt sich in der Luft oder im Sauerstoffgas schon bei gewöhnlicher Temperatur mit einer sehr dünnen Schicht von Platinoxyd (oder Oxydul); das hierauf wirkende Wasserstoffgas reducirt ebenfalls schon in der Kälte das Platin unter Wasserbildung. Wirken daher Sauerstoffgas und Wasserstoffgas gleichzeitig auf das Platin, so erfolgen, indem einzelne Stellen desselben abwechselnd bald mit Sauerstoff, bald mit Wasserstoff in Berührung kommen, fortwährend Oxydationen und Reductionen. Das Platin ist daher der Ueberträger des Sauerstoffs auf den Wasserstoff, welche für sich, wegen ihres Gaszustandes, bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf einander wirken. Die mit dieser Uebertragung verknüpfte Temperaturerhöhung beschleunigt diese abwechselnde Oxydation und Reduction des Platins, und damit steigt endlich seine Temperatur bis zu der Glühhitze, welche die unmittelbare Verbindung des Wasserstoffes mit dem Sauerstoff einzuleiten fähig ist. Für diese Ansicht spricht Folgendes: DELARIVE hat (S. 395 bis 396) gezeigt, dass sich das bei der Zersetzung des Wassers als Anode dienende Platin oberflächlich oxydirt; eben so beim Aussetzen an die Luft, daher es dann, als Kathode dienend, anfangs weniger Wasserstoffgas liefert. Ferner, dass, wenn der Strom abwechselnd in umgekehrten Richtungen durch das Wasser geht, beide Platinelektroden mit einem feinen Staub von Platin bedeckt werden, aus der wiederholten Oxydation und Reduction hervorgegangen. Dasselbe zeigt sich auch bei der Verbrennung am Platin; spiralförmiger Platindrath auf die Spitze einer Glasröhre gesetzt, aus welcher Wasserstoffgas in die Luft ausströmt, so dass er immer im Glühen bleibt, wird zerfressen und mit einem erst grauen, dann schwarzen Pulver bedeckt. Dieses tritt bei der Lampe ohne Flamme (s. Weingeist) noch rascher ein, schon in 48 Stunden. Der Drath wirkt wegen der hiermit gegebenen grössern Oberfläche des Platins kräftiger, glüht in einer gröfsern Strecke und viel lebhafter, wie schon PLEISCHL fand, und DELARIVE bestätigte. — Die Wirksamkeit des Platins nimmt mit Vergröfserung seiner Oberfläche zu, weil dadurch eine stärkere Oxydation des Platins möglich wird. Daher wirkt Platinschwamm stärker als Platinblech und Platinmohr noch stärker. Bei diesem hat DÖBEREINER (S. 505) die reichliche Absorption von Sauerstoff nachgewiesen; das Verhalten des Mohrs gegen Wasserstoffgas und gegen wässrige Salzsäure beweist dieselbe. Zwar bemerkten umgekehrt MATTEUCCI und W. CH. HENRY, dass Platin-Blech oder -Schwamm ein wenig Wasserstoffgas absorbirte und kein Sauerstoffgas; aber der Versuch wurde mit Platin angestellt, das bereits an der Luft oxydirt war, und dessen Oxyd daher Wasserstoffgas verdichtete. Das nach FARADAY präparirte Platinblech absorbirt nach DELARIVE blofs Sauerstoffgas, kein Wasserstoffgas. Der Sauerstoff adhärirt nicht lose am Platin, sondern ist damit zu einem Oxyd verbunden, denn er lässt sich nach DELARIVE nicht durch gelindes Reiben mit Leinwand entfernen, blofs durch stärkeres, oder durch Kochen mit einer Säure, welche das Oxyd löst. Oberflächliche Verunreinigungen des Platins sind hinderlich, weil sie es weniger oxydirbar oder weniger reducirbar machen. Das Platin ist wirksamer als andere Metalle, weil es einerseits mehr Neigung hat, als Gold u. s. w., sich bei gewöhnlicher Temperatur mit

einer Oxydschicht zu bedecken, und weil andrerseits das Platinoxyd seinen Sauerstoff bei niedrigerer Temperatur an das Wasserstoffgas und andere brennbare Gase abtritt, als die oxydirbarern Metalle, daher diese zu ihrer Wirkung einer höheren Temperatur bedürfen (S. 506). Diese Erklärung passt allerdings nicht für nicht metallische Körper; aber diese wirken erst über 300°.

Andre Erklärungsweisen: 1. Das Platin verdichtet vermöge starker Adhäsion Wasserstoffgas und Sauerstoffgas auf seiner Oberfläche (S. 26), und in diesem verdichteten Zustande sind sie fähig sich zu verbinden. FARADAY u. A. Mit der zunehmenden Erhitzung des Platins sollte die Verdichtung der Gase auf seiner Oberfläche abnehmen, während sich im Gegentheil hiermit die Wirkung steigert — 2. Das Platin verdichtet auf sich das brennbare Gas in Gestalt einer Hülle, und in diesem verdichteten Zustande ist es mit dem umgebenden Sauerstoffgas bei gewöhnlicher Temperatur verbindbar. FUSINIERI (*Giorn. di Fisica* 1825, 8, 259). — 3. DULONG u. THÉNARD finden eine Art Zusammenhang und Gegensatz zwischen dem Vermögen der Metalle, die Verbindung einzuleiten, und dem, dass sie in glühendem Zustande das Ammoniakgas zersetzen. Dem Platin, welches ersteres Vermögen am stärksten besitzt, kommt letzteres am wenigsten zu, und das Eisen zeigt erstere Wirkung am schwächsten, letztere am stärksten. — 4. DÖBEREINER und SCHWEIGGER suchen die Erscheinung auf verschiedene Weise aus elektrischen Verhältnissen zu erklären.

Platinfeuerzeug oder *DÖBEREINERS Feuerzeug*. — Man lässt Wasserstoffgas aus einem Behälter, in welchem es sich aus Zink und verdünnter Schwefelsäure erzeugt, durch Oeffnen des Hahns in einem feinen Strom auf schwammiges Platin strömen, welches sogleich erglüht und die Entflammung bewirkt. DÖBEREINER (*Schw.* 38, 326; 39, 159; 63, 468). PFAFF (*Schw.* 40, 1). BÖTTGER (*Schw.* 68, 390). MOHR (*Ann. Pharm.* 23, 228).

Zu 5. Verschiedene organische Stoffe, in der Selbstzersetzung begriffen, veranlassen unter gewissen Umständen die Verbindung des Sauerstoffs mit dem Wasserstoff. Solche Stoffe sind: Erbsen oder Spelzkörner, bei abgehaltener Luft unter Wasser aufbewahrt, bis sie Gas entwickelt haben, Dammerde, verfaultes Holz (gährender Traubensaft ist ohne Wirkung). Sie müssen in angefeuchtetem Zustande angewandt werden. Kommen sie unmittelbar mit dem Knallgas in Berührung, so lassen sie das Wasserstoffgas unverändert, und verwandeln blofs einen Theil des Sauerstoffgases in kohlensaures Gas. Befinden sich dagegen diese Stoffe unter einer Wasserschicht, über welcher das Knallgas steht, oder werden sie, in feuchte Leinwand oder Seiden-Gaze zu zu einem Knoten gebunden, in das Knallgas gehängt, so erfolgt bei ungefähr 22° allmälige Verdichtung des Knallgases oder eines Gemenges von 4 Maafs Luft und 1 Maafs Wasserstoffgas zu Wasser. Doch wird zugleich ein Theil Sauerstoffgas desselben zur Bildung von Kohlensäure verbraucht. Mit Wasser ausgekochtes Seidenzeug, feucht in Gaze gebunden, fängt erst nach 2 Wochen mit seiner Zersetzung an, Knallgas zu verdichten, Baumwolle in Mousselin noch langsamer. Hebt man die Fäulniss dieser Stoffe durch fäulnifswidrige Mittel auf, befeuchtet man z. B. Dammerde mit Kochsalzlösung, so verliert sie ihre verdichtende Kraft auf das Knallgas. Die genannten gährenden Substanzen verdichten auch Knallgas, welches mit dem 3fachen Volum Sauerstoff-, Wasserstoff-, Stick- oder Stickoxydul-Gas gemengt ist, und scheiden dabei aus letzterem Gase etwas Stickgas aus. $^1/_4$ Maafs kohlensaures Gas zum Knallgas gefügt, hindert seine Verdichtung, während das sich dem reinen Knallgas durch die Gährung der Stoffe beimengende kohlensaure Gas die Verdichtung nicht hindert. Ein Gemenge von 1 Maafs Knallgas und $^1/_9$ M. Kohlenoxyd- oder $^1/_5$ M. ölbildendem Gas wird nicht verdichtet; dagegen 1 Maafs Knallgas mit $^1/_4$ ölbildendem oder $^1/_2$ M.

Sumpfgas. Wasserstoffgas durch Zersetzung des Wassers mittelst glühenden Eisens erhalten, mit Sauerstoffgas zu Knallgas gemengt, erleidet keine Verdichtung; selbst nicht ein Knallgas, in welchem dieses Wasserstoffgas blofs $\frac{1}{4}$ von dem aus Zink erzeugten beträgt. Also verhalten sich diese Gemenge gegen gährende Stoffe auf ähnliche Weise, wie gegen Platin; blofs das kohlensaure Gas macht eine Ausnahme, wohl weil es die Fäulniss hemmt. Aus dieser Verdichtung des Wasserstoffgases durch gährende Substanzen erklärt es sich, warum die Luft kein oder höchstens $\frac{1}{1000}$ Wasserstoffgas hält, da sich dieses doch bei vielen Zersetzungen organischer Körper entwickelt, und der Blitz nicht hinreichend scheint, es verschwinden zu machen. SAUSSURE (*N. Bibl unir.* 13, 380; auch *J. pr. Chem.* 14, 152).

Zu 6. Wasser, mit Knallluft bei gewöhnlicher Temperatur in Berührung, veranlasst innerhalb mehrerer Monate ihre Verwandlung in Wasser, etwa indem der vom Wasser absorbirte Sauerstoff und Wasserstoff frei auf einander wirken kann. HOOKE und ORKNEY (*Gilb.* 20, 143); N. W. FISCHER (*Schw. Ann.* 3, 123). Mit Sauerstoffgas gesättigtes Wasser nimmt mehr Wasserstoffgas auf als reines, und mit Wasserstoff gesättigtes Wasser nimmt mehr Sauerstoffgas auf. DE MARTY. — Dagegen bemerkte SAUSSURE (*Gilb.* 47, 180) durchaus keine Verminderung der Knallluft durch Berührung mit Wasser, nachdem dieses einmal so viel Knallluft aufgenommen hatte, als zu dessen Sättigung erforderlich war (auf 100 Maafs Wasser 5,25 M. Knallgas).

Die rasche Verbindung von Sauer- und Wasser-Stoff erfolgt unter schwacher Licht- und lebhafter Wärme-Entwicklung, und kann dienen, die höchste Temperatur hervorzubringen. Strömt die eine Gasart in die andere, so zeigt sich nur eine ruhige, blasse, röthlichgelbe Flamme an der Stelle der Berührung; waren beide Gasarten vorher gemengt, so pflanzt sich die Verbindung, welche an einem Orte eingeleitet wurde, wegen der innigen Mengung, welcher die Gase fähig sind, so rasch fort, dass sie durch die ganze Masse in demselben Augenblicke zu erfolgen scheint, und bewirkt, wegen der bedeutenden Elasticität des aufs Höchste weifsglühenden Wasserdampfes, lebhaften Knall und Zerschmetterung minder starker Gefäfse.

Unter *Lumen philosophicum* versteht man die geräuschlose Flamme des aus einer Röhre in die Luft übergehenden und hier entzündeten Wasserstoffgases; ein darüber gehaltenes Glas beschlägt sich mit Wasser.

Hält man über das Lumen philos. eine unten offene, oben offene oder verschlossene Glasglocke, Glasröhre oder Glaskugel, so lässt sich häufig ein anhaltender Ton hören. Dies ist die zuerst von DELUC und MUSSIN-POUSCHKIN beschriebene *chemische Harmonica*. Diesen Ton, welcher auch beim Umwickeln der Röhre mit einem Tuch statt findet, dessgl. über 100°, also bei einer Temperatur, bei welcher das gebildete Wasser Dampfgestalt behält, und welchen, wenn gleich nicht so lebhaft, auch andere brennbare Gasarten, wie Kohlenoxyd-, ölerzeugendes, Sumpf-, hydrothionsaures, Arsenwasserstoff-, Weingeist- und Aether-Gas erzeugen, leitet FARADAY (*Ann. Chim. Phys.* 8, 363), davon ab, dass in der Glocke ein stärkerer Luftstrom statt finde (wodurch sich auch die Flamme verlängert zeigt); dass hierdurch kleine Antheile der Luft mit dem Wasserstoffgase zu kleinen Mengen von einer Art Knallluft gemengt werden, die bei ihrer Entzündung kleine, sich schnell und regelmäfsig folgende Explosionen erzeugen.

Füllt man eine tubulirte Glasglocke unter Wasser mit Wasserstoffgas, öffnet den Tubulus, und entzündet daselbst das Wasserstoffgas,

so brennt es mit schwacher ruhiger Flamme; hebt man aber jetzt die Glocke aus dem Wasser, so entsteht eine 8 Zoll hohe Flamme, die zuletzt unter Verpuffung erlischt, weil die unten eintretende Luft sich mit dem letzten Antheil Wasserstoffgas zu einer Knallluft gemengt hat. BERZELIUS (*Lehrb.* 1, 195).

Ein Gemenge von 2 Maafs Wasserstoffgas und 5 M. Luft gibt beim Entzünden einen mäfsigen Knall und zersprengt nicht stärkere Flaschen. — Füllt man eine Medicinflasche zu $^5/_4$ mit Wasserstoffgas, und lässt das übrige Wasser ausfliefsen, so dass sich eine ungenügende Luftmenge beimengt, und entzündet dieses Gemenge an der nach unten gehaltenen Oeffnung, so erfolgt die Verbrennung langsam, von unten nach oben fortschreitend, und bei passender Gestalt der Flasche und richtig getroffenem Verhältnisse mit einem ähnlichen Ton, wie bei der chemischen Harmonica. GEIGER.

Die *Knallluft*, oder das Gemenge von 2 Maafs Wasserstoffgas mit 1 Maafs Sauerstoffgas, erzeugt beim Entzünden damit gefüllter Seifenblasen u. s. w. unter allen Gasgemengen den heftigsten Knall, und treibt, in der *Luftpistole* entzündet, den Pfropf mit grofser Gewalt heraus. — Füllt man mittelst eines irdenen Pfeifenkopfes eine 20 bis 30 C.Zoll fassende Harzblase mit Knallgas, lässt dieselbe von der Pfeife auf einen mit Hexenmehl bestreuten Teller vorsichtig herabfallen, und von diesem auf die linke Hand gleiten, so lässt sie sich, etwas vom Körper entfernt, mit der rechten Hand entzünden, ohne dass durch die Explosion die Hand erschüttert oder verletzt würde. BÖTTGER (*Ann. Pharm.* 33, 348). — In einem eingeschlossenen Raume, z. B. im *Volta'schen Eudiometer*, durch den elektrischen Funken entzündet, verbrennt das Knallgas ohne alles Geräusch, mit blitzartigem Lichtscheine und in einer starken trocknen Glaskugel mit blendendem Lichte (S. 486, oben). — Die Zerschmetterung des Gefäfses durch das verpuffende Knallgas erfolgt eher, wenn dasselbe im Mittelpunct, als wenn es nahe bei der mit einem Stöpsel verschlossenen Oeffnung entzündet wird. DÖBEREINER (*Schw.* 63, 464).

Beim *Newman'schen* u. *Clarke'schen Knallgasgebläse* pumpt man die Knallluft oder auch ein Gemenge von 9 M. Wasserstoffgas auf 4 M. Sauerstoffgas bis zu beträchtlicher Verdichtung in einen Metallbehälter, und lässt es aus diesem durch eine feine Röhre ausströmen, wo es entzündet wird, und hier bei höchst schwacher Lichtentwicklung den höchsten Hitzgrad bewirkt, der bis jetzt hervorgebracht wurde. Nach CLARKE gibt ein Gemenge von 4 Maafs Sauerstoffgas und 9 M. Wasserstoffgas die stärkste Hitze, stärker als ein Gemenge von Sauerstoffgas mit Steinkohlengas oder ölbildendem Gas. PFAFF empfiehlt 1 M. ölbildendes Gas auf $2^1/_2$ M. Sauerstoffgas, oder ein Gemenge von Sauerstoffgas und Steinkohlengas, welches nach ihm wenigstens eben so viel Hitze gibt, wie Wasserstoffgas. Ist das Knallgas im Behälter bis aufs 10fache comprimirt, so lässt sich der Gasstrom nicht mehr leicht entzünden, wohl weil er sich durch die Ausdehnung zu sehr erkältet. PARROT. Die Fortsetzung der Entzündung bis in den Behälter erfolgt um so weniger, je schneller das Gas ausströmt und je enger und erkältender die Röhre ist (S. 490). Da jedoch bei der längeren Dauer eines Versuches die Röhre immer heifser und das Ausströmdn des Gases immer langsamer wird, so tritt leicht durch Fortpflanzung der Verbrennung bis in den Behälter eine lebensgefährliche Zerschmetterung desselben ein. Diesem wird theils durch Wasser- und Oel-Ventile vorgebeugt, theils dadurch, dass man mit HEMMING und BISCHOF die 6 Zoll lange und $^3/_4$ Zoll weite Messingröhre mit gleichlangen feinen Dräthen von Messing oder Eisen der Länge nach füllt, und sie durch Einkeilen eines zugespitzten dicken Drathes in die Mitte möglichst stark zusammenpresst, so dass die Canäle für das Gas sehr eng werden, und selbst bei dem langsamsten Ausströmen des Knallgases kein Zurückschlagen zulassen. Dieses Zurückschlagen ist nach PFAFF am leichtesten möglich beim

Wasserstoffgas, weniger bei ölbildendem Gas und am wenigsten bei Steinkohlengas.

Gefahrlos, jedoch wohl von etwas schwächerer Wirkung ist der schon früher von HARE angegebene Apparat, wo man die Gasarten aus abgesonderten Behältern kurz vor der Verbrennung zusammentreten lässt. Entweder treten die aus den 2 Behältern strömenden Gase in eine gemeinschaftliche Röhre (die nach HEMMING's Weise mit Drath gefüllt sein kann) und aus dieser mittelst einer feinen Spitze in die Luft, wo sie entzündet werden, HARE; oder das Sauerstoffgas strömt in die Luft aus einer feinen Röhre, die mit einer Messinghülle umgeben ist, und das Wasserstoffgas aus dem engen cylindrischen Raume zwischen Röhre und Hülle, DANIELL; oder die 2 Röhren, welche die 2 Gase leiten, treten fast parallel, unter einem Winkel von 5°, an einander und strömen durch 2 Oeffnungen aus, welche $\frac{1}{50}$ Zoll von einander entfernt sind. RUTTER. In allen diesen Fällen werden die 2 Hähne des Wasserstoffgas- und Sauerstoffgas-Behälters so gestellt, dass die beiden Gase im richtigen Verhältnisse zusammenfliefsen; zeigt sich die Flamme wegen überwiegenden Wasserstoffgases zu grofs, so vermindert man dessen Ausfluss, bis die Flamme eben anfängt klein zu werden.

Die sehr blasse Flamme des Knallgasgebläses verbreitet beim Hineinhalten eines festen Körpers ein blendendes Licht. Leitet man den entzündeten Knallgasstrom unter Wasser, so brennt er hier nach SKIDMORE in Gestalt einer Kugel fort, und schmelzt und verbrennt in dieselbe gehaltene Dräthe.

Um zu zeigen, dass das aus der Verbindung von Sauerstoffgas und und Wasserstoffgas entstehende Wasser genau so viel wiege, wie die verschwundenen Gasarten, erfanden CAVENDISH, LAVOISIER, MONGE, FORTIN, FOURCROY, VAUQUELIN, SEGUIN u. A. das *Gasometer*, wo das in eine mit Sauerstoffgas gefüllte Glaskugel überströmende Wasserstoffgas entzündet, und seine Verbrennung durch fortgesetztes Zuleiten beider Gasarten unterhalten wurde. — Bei DÖBEREINER's Gasometer mit Platinschwamm (*Schw.* 42, 62) lässt man in eine luftleer gepumpte Glaskugel, die einen Platinschwamm enthält, aus einer mit Knallgas gefüllten Glocke durch schickliches Oeffnen der Hähne kleine Mengen des Gases wiederholt eintreten, die sich zu Wasser verdichten.

Das durch Verbrennung das Wasserstoffgases erzeugte Wasser enthält Salpetersäure, wenn den Gasen etwas Stickgas beigemengt, und zugleich nach SAUSSURE (*Ann. Chim.* 71, 282) Ammoniak, wenn Wasserstoffgas im Ueberschuss vorhanden war.

Darstellung in reiner Gestalt. Das in reinen Gefäfsen aufgefangene Regen- und vorzüglich Schnee-Wasser ist rein bis auf etwas Luft. — Nur das im Anfang eines Regens niederfallende Wasser kann in der Luft verbreitet gewesenen Staub enthalten, so wie das in der Nähe des Meeres gesammelte Salzsäure. Die Behauptung von HASSENFRATZ (*J. de l'Ec. polyt. Cah.* 4, 570), als sei das Schneewasser reicher an Sauerstoff, als anderes, ist von FABBRONI widerlegt.

Behutsame Destillation des Quellwassers oder Regenwassers in metallenen Gefäfsen, am besten aus einer kupfernen Blase mit kupfernem oder silbernem Helm und Kühlrohr reinigt dasselbe von den salzigen und erdigen nicht flüchtigen Theilen: *destillirtes Wasser.* — Bei kupfernem oder zinnernem Helm und Kühlrohr kann sich, wenn zuvor eine säurehaltige Materie darin destillirt worden war, dem Wasser etwas Metall mittheilen. Ist das Kupfer mit Blei gelöthet, so nimmt selbst reines Wasser Bleioxyd daraus auf. Aus gläsernen Gefäfsen zieht das Wasser Alkali, Kochsalz u. s. w. aus. — Aus Wasser, welches salz-

saure Bittererde gelöst enthält, kann Salzsäure übergehen, wenn die Blase nicht etwas Kalkhydrat hält, wodurch zugleich die Kohlensäure des Wassers zurückgehalten wird. Hierdurch kann andrerseits eine Verunreinigung des destillirten Wassers mit Ammoniak eintreten, wenn das angewandte Wasser ein Ammoniaksalz enthält, wodurch eine nochmalige Destillation mit wenig Schwefelsäure nöthig wird. Diese dient auch bei Wasser, welches flüchtige Ammoniaksalze, wie kohlensaures Ammoniak enthält.

Nur durch lange fortgesetztes Kochen kann man den gröſsten Theil der Luft, d. h. Sauerstoff-, Stick- und kohlensaures Gas, aus ihm austreiben; *ausgekochtes Wasser.* — Dasselbe muss noch kochend bei Abhaltung aller Luft in Gefäſse über Quecksilber gebracht werden, wenn es sich nicht bald wieder mit Luft sättigen soll.

Eigenschaften. Gesteht bei 0 bis — 10° C. zu Eis. Xsystem 6gliedrig. Doppelt 6seitige Pyramide (*Fig.* 131) r : r^5 = 80°; 6seitige Säule, oft zur Tafel verkürzt (*Fig.* 135); dieselbe entrandet (*Fig.* 137); 3seitige Säule; rhombische Säule (*Fig.* 61) u' : u = 120°. Smithson (*Ann. Phil.* 5, 340); Hericart de Thury und Clarke (*Ann. Chim. Phys.* 21, 156); Hessel (*Kastn. Arch.* 10, 299). Das Eis zeigt nur 1 Axe der doppelten Strahlenbrechung, welche auf den sich bildenden Eisplatten senkrecht steht; bisweilen ragen aus den Eisplatten Rhomboederspitzen hervor. Brewster (*Phil. Mag. J.* 4, 245, auch *Pogg.* 32, 399). Auch die Hagelkörner sind bisweilen krystallisch. Grotthuss (*Scher. Ann.* 2, 135). Der Schnee erscheint in regelmäſsig 6seitigen Tafeln; von diesen sind oft 6, mehr oder weniger verlängert, zu einem Stern vereinigt. Bei den Krystallen des Fenstereises ist eine etwas dickere 6seitige Tafel die Grundform. Marx (*Schw.* 54, 426). — Spec. Gew. 0,950, Royer u. Dumas; 0,9268 Osann (*Kastn. Arch.* 19, 95.) — Das Eis ist farblos und durchsichtig, leitet schlecht die Wärme, nicht die Elektricitat, und wird durch Reiben elektrisch.

Das Eis schmilzt über 0° C., 0° R., + 32° F. zu Wasser (S. 226, 227). Spec. Gewicht = 1,000. 1 Par. Würfelfuſs wiegt bei 8° 70 Pfund, 223 Gran altfranz., oder 1 Würfeldecimeter (Liter) wiegt bei 4,44° C. 18827,15 Gran Markgewicht oder 1000 Gramme. Lefevre-Gineau; 1 rheinl. Würfelfuſs wiegt bei 20° C. 64,963 Pfund kölnisch, Schmidt; 1 engl. Würfelfuſs wiegt bei 13°,2 C. 998,74 Unzen *avoir-du-poids*-Gewicht, Robison. 1 engl. Würfelzoll wiegt bei 15,6° C. 252,506 Grän, Schuckburgh (*Schw.* 11, 59). 1 Würfelcentimeter wiegt bei 4° 1 Gramm. vgl. Weber (*Pogg.* 18, 608); Kupffer (*J. pr. Chem.* 22, 62). Tabelle über die Dichtigkeit des Wassers bei verschiedenen Temperaturen von Hällström (*Ann. Chim. Phys.* 28, 56); von Markiewiz (*Pogg.* 19, 135). — Das Wasser ist am dichtesten bei + 4° C. (S. 207). — Das Wasser ist nur durch gröſsere Gewalt ein wenig zusammendrückbar. Nach Perkins (*Gilb.* 72, 173; *Ann. Phil.* 17, 135 u. 222; *Pogg.* 9, 554) durch 326 Atmosphären um 0,035, also durch 1 Atmosphäre um 0,000108; durch 2000 Atmosphären um $^1/_{12}$; nach Oerstedt (*Ann. Phil.* 20, 236; *Schw.* 36, 332; 52, 9; *Ann. Chim. Phys.* 22, 192; *Pogg* 9, 603); durch 1 Atmosphäre um 0,000045, und bis zu 70 Atmosphären steht die Zusammendrückbarkeit in geradem einfachen Verhältnisse zu der drückenden Kraft; nach Canton durch 1 Atmosphäre um 0,000044. vgl. auch Pfaff (*Gilb.* 72, 161); Colladon u. Sturm (*Ann. Chim. Phys.* 35, 113, auch *Pogg.* 12, 39 u. 161). Bei raschem Zusammenpressen zeigt es ein Blitzen (S. 195).

Das Wasser siedet bei 28 par. Zoll Barometerstand bei 100° C., 80° R., 212° F., 0° D. und nimmt als Dampf den 1700 fachen Raum ein. Lichtbrechende Kraft, Spannung, spec. Gewicht, und Wärmegehalt des Wasserdampfs (S. 98. 233, 248 u. 252). Das Wasser ist geschmack- und geruchlos.

Berechnung.			Dumas.	Berz. u. Dulong.			Maafs.	spec. G.
H	— 1 —	11,11	11,11	11,1	Wasserstoffgas	1	—	0,0693
O	— 8 —	88,88	88,88	88,9	Sauerstoffgas	0,5	—	0,5546
HO	— 9 —	100,00	100,00	100,0	Wasserdampf	1	—	0,6239

($H^2O = 2 . 6,2398 + 100 = 112,48$. Berzelius.)

Zersetzungen. 1. Durch Elektricität in Wasserstoffgas und Sauerstoffgas (S. 395—399).

2. Die Metalle der Alkalien nehmen bei der gewöhnlichen Temperatur, Kohlenstoff, die Metalle der Erden, so wie Molybdän, Chrom, Uran, Mangan, Zink, Zinn, Kadmium, Eisen, Kobalt und Nickel nehmen in schwächerer, und Antimon, Wismuth, Blei und Kupfer in stärkerer Glühhitze den Sauerstoff des Wassers auf, unter Entwicklung des Wasserstoffgases. Bei Gegenwart von verschiedenen Säuren erfolgt diese Zersetzung des Wassers und Entwicklung des Wasserstoffgases schon bei gewöhnlicher oder wenig erhöhter Temperatur durch die meisten Erdmetalle, so wie durch Mangan, Zink, Kadmium, Zinn, Eisen, Kobalt und Nickel.

3. Chlor vereinigt sich bei Einwirkung des Lichts oder in der Glühhitze mit dem Wasserstoff des Wassers, wodurch der Sauerstoff in Gasform frei wird.

4. Beide Bestandtheile des Wassers treten in neue Verbindungen beim Zusammenbringen desselben mit Phosphor, Chlorphosphor, Phosphorkalium u. s. w.

Verbindungen. A. *Proportionirte Verbindungen (Gewässerte Stoffe).*

a. *Mit einfachen Stoffen.* Das Hydrat des Chlors und des Broms, 10 At. Wasser haltend.

b. *Mit Säuren.* α. Die *Hydrate der Sauerstoff-Säuren* halten in der Regel so viele Atome Wasser, wie die normalen Salze derselben Atome Basis enthalten; das Wasser vertritt in diesen Hydraten die Stelle einer Basis, und ist als *basisches* oder *Hydrat-Wasser* zu bezeichnen. Die meisten Säurehydrate sind starr, die der Schwefelsäure und Salpetersäure tropfbar; die starren schmelzen in der Hitze, wofern sie sich nicht zersetzen. Die Verbindung, welche sich oft unter bedeutender Wärmeentwicklung bildet, ist sehr innig, so dass die meisten dieser Hydrate eher als Ganzes verdampfen, als dass sie ihr Wasser verlieren. — Hierher gehören z. B. Schwefelsäurehydrat, oder Vitriolöl (HO,SO^3) die Hydrate der 3 Phosphorsäuren (HO,aPO^5, — $2HO,bPO^5$, — $3HO,cPO^5$),

Um in solchen Hydraten das Wasser nachzuweisen und zu bestimmen, erhitzt man sie mit abgewogenem überschüssigen Bleioxyd, Kalk u. s. w., welche die Säure zurückhalten und das Wasser entweichen lassen.

β. *Krystallwasser haltende Sauerstoff-Säuren.* Mehrere Säuren liefern mit einer gröfsern Menge von Wasser, als sie zur Bildung von Hydraten brauchen, krystallische Verbindungen, in welchen ein Theil des Wassers als basisches Wasser inniger, der andere als *Krystall-Wasser, Krystallisations-Wasser, Krystallisations-Eis*, loser gebunden enthalten ist. — Die krystallisirte Schwefelsäure ist $SO^3,2HO$, oder, wohl richtiger: $HO, SO^3 + HO$, d. h. Verbindung von Hydrat mit Krystall-Wasser. Beim Erhitzen verdampft zuerst das Krystall-Wasser, dann das unzersetzte Hydrat. Die Schwefelsäure bildet aufser dem Hydrat und der krystallisirten Säure noch einige andere proportionirte Verbindungen mit Wasser.

c. *Mit Salzbasen.* — α. Die *Hydrate der Salzbasen* halten in der Regel so viel Atome Wasser, wie Atome Säure zur Bildung eines normalen Salzes nöthig sind, und das Wasser vertritt in diesen Verbindungen die Stelle einer Säure. Alle Hydrate der Basen sind starr, und in der Glühhitze, wenn sie sich nicht zersetzen, schmelzbar. Auch diese Verbindungen sind sehr innig, entstehen zum Theil unter Feuerentwicklung und mehrere sind durch Glühhitze nicht zersetzbar. — Baryt und Kalk vereinigen sich mit Wasser unter Feuerentwicklung, Kalkhydrat (CaO,HO) verliert das Wasser in der Glühhitze, Barythydrat (BaO,HO) bleibt beim starken Glühen unzersetzt zurück, Kalihydrat oder Aetzstein (KO, HO) verdampft beim Glühen unzersetzt. Um in ihnen das Wasser zu bestimmen, glüht man sie mit einer abgewogenen überschüssigen Menge geglühter Kiesel- oder Borax-Säure, welche das Wasser austreiben.

β. *Krystallwasser haltende Salzbasen.* Aus der wässrigen Lösung mehrerer Alkalien schiefsen Verbindungen an, welche aufser Hydratwasser noch eine bestimmte Menge von loser gebundenem Krystallwasser enthalten. Diese Krystalle schmelzen bei gelinder Hitze, entwickeln das Krystallwasser und lassen das Hydrat zurück. — Die Kalikrystalle sind $KO,5HO$, oder $KO,HO + 4HO$; die Barytkrystalle sind $BaO, 9HO$, oder $BaO,HO + 8HO$.

d. *Mit einfachen und Doppel-Salzen.* — Diese Verbindungen, welche je nach der Natur der Salze und den Umständen auf 1 At. Salz 1 bis 24 At. Wasser halten können, entstehen: 1. Wenn man das gepulverte trockne Salz mit der nöthigen Wassermenge zusammenmengt; der feuchte Brei, welcher ein mechanisches Gemenge ist, erhärtet mit dem Uebergang des Wassers in die chemische Verbindung, oft unter deutlicher Wärmeentwicklung zu einem trocknen festen Körper. — Entwässerter Gyps gibt mit Wasser eine feste Masse; entwässertes Glaubersalz erhitzt sich mit Wasser mäfsig; bei entwässertem Kupfervitriol steigt nach GRAHAM die Temperatur bis auf 135°. — 2. Wenn man die entwässerten Salze im gepulverten Zustande der Luft längere Zeit darbietet; sie nehmen aus derselben meistens ihren vollen Gehalt an Krystallwasser auf. — Geglühtes kohlensaures Natron

nimmt in kalter feuchter Luft wieder 10 At. Wasser auf, HUGH WATTSON (*Phil Mag. J.* 12, 130); schwefelsaure Bittererde und Zinkoxyd nehmen 7 At. Wasser auf, schwefelsaures Nickeloxyd 6 At., pyrophosphorsaures Natron ($2NaO,bPO^5$)10At.; aber entwässertes Glaubersalz nimmt kein Wasser aus der Luft auf. v. BLÜCHER (*Pogg.* 50, 541). — 3. Wenn man die Salze aus der wässrigen Lösung krystallisiren lässt. Dasselbe Salz kann je nach der Temperatur und Concentration ohne und mit Wasser anschiefsen, und in letzterem Falle mit einer kleinern oder gröfsern Zahl von Wasser-Atomen. Je heifser und concentrirter die Lösung, desto geringere Neigung hat das Salz, Wasser aufzunehmen, je kälter und verdünnter die Lösung, desto wasserreichere Krystalle entstehen. Auch Zusatz von Vitriolöl zur Lösung des Salzes kann bewirken, dass es wasserfrei, oder mit weniger Wasser krystallisirt. Aber mit dem verschiedenen, sich nicht in einem allmäligen Uebergange, sondern nach bestimmten Atomzahlen ändernden Wassergehalt ändern sich Krystallform und andere Eigenschaften; so nimmt die Härte und Dichtigkeit eines Salzes mit seinem gröfsern Wassergehalt ab. — Der salpetersaure Strontian krystallisirt bei warmem Abdampfen der wässrigen Lösung wasserfrei in regelmäfsigen Oktaedern, bei Hinstellen einer verdünnteren Lösung in die Kälte in schiefen rhombischen Säulen, welche 5 At. Wasser halten. Die Boraxlösung gibt bei warmem Abdampfen regelmäfsige Oktaeder mit 5 At. und bei Krystallisiren in der Kälte schiefe rhombische Säulen mit 10 At. Krystallwasser. — Das Krystallwasser der Salze ist von ihrem Verknisterungswasser (S. 14) wohl zu unterscheiden; ersteres kommt nach einer bestimmten Atomzahl in den Krystallen vor und mit dieser sind Gestalt und andere Eigenschaften derselben wesentlich verknüpft; letzteres ist zufällig in unregelmäfsig wechselnden Mengen im Salze eingeschlossen, welches dieselbe Gestalt besitzt, das Wasser möge viel, wenig oder nichts betragen.

Die Salze, welche Krystallwasser enthalten, verlieren dasselbe: 1. durch Erwärmen. Die meisten, besonders die wasserreichern lösen sich bei raschem Erhitzen in ihrem Krystallwasser ganz oder gröfstentheils auf, sie kommen in *wässrigen Fluss:* das Wasser verdampft dann unter Kochen, und treibt, wenn das geschmolzene Salz zähe ist, dasselbe zu einer schwammigen Masse auf (Borax, Alaun); hierauf lassen sich mehrere dieser entwässerten Salze in der Glühhitze schmelzen, und es ist bei diesen dieser *feurige Fluss* vom wässrigen zu unterscheiden. Andre Salze, welche weniger Wasser halten, oder weniger darin löslich sind (zweifach kohlensaures Kali, Gyps), verwandeln sich beim Erhitzen unter Beibehaltung ihrer Gestalt, von aufsen nach innen fortschreitend, in eine undurchsichtige zerreibliche Masse, aus den Theilchen des trocknen Salzes und den Zwischenräumen, die mit dem Wasser gefüllt gewesen waren, bestehend. Nur wenige Wasser-haltende Salze zeigen beim Erhitzen Verknistern (S. 14, unten).

2. Die *verwitternden* oder *fatiscirenden* Salze verlieren ihr Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur, wenn

sie sich in Luft von einem gewissen Grade der Trockenheit befinden, und gehen hierbei in denselben undurchsichtigen zerreiblichen Zustand über. — Die Affinität des Salzes zum Wasser wird hierbei überwunden durch die Affinität der Wärme zum Wasser und durch die Adhäsion der Luft zum Wasserdampf. Letztere ist um so gröfser, je weniger Wasserdampf die Luft bereits enthält. Je fester daher das Salz sein Krystallwasser zurückhält, desto trockner muss die Luft sein, wenn es verwittern soll. Daher verwittert nach A. VOGEL (*Schw.* 22, 160) Kupfervitriol, der sich in der gewöhlichen Luft hält, schnell in einem lufterfüllten Raum, in welchem sich Vitriolöl, Kalk oder Chlorcalcium, oder andere, den Wasserdampf begierig anziehende Körper befinden, weil hierdurch die Luft anhaltend im Zustande völliger Trockenheit erhalten wird. Und noch rascher verwittert er im luftleeren Raume, der solche, den Wasserdampf verschluckende Körper hält, weil durch Absorption des Dampfes im Verhältniss, als er entsteht, der Druck aufgehoben wird, welchen er vermöge seiner Tension auf das noch im Krystall vorhandene Wasser ausüben würde. — Hat die Luft 6 bis 12°, und liegt ihr Dampfpunct (d. h. die Temperaturgränze, unterhalb welcher sich der Dampf der Luft verdichten würde) 3 bis 4° unter ihrer Temperatur, so verwittert darin das 10fach gewässerte kohlensaure Natron nicht. In einer Luft von 14,4° verwittert blofs das Glaubersalz, wenn ihr Dampfpunct bei 9,4°, aber auch das kohlensaure Natron, wenn er bei 8,9° liegt. In Luft von 14,4° mit einem Dampfpunct über 10° verwittert auch Glaubersalz nicht. HUGH WATTSON (*Phil. Mag. J.* 12, 130). — Manche Salze verwittern blofs, wenn ihre Oberfläche verletzt ist, wo das Verwittern von der geritzten Stelle ausgeht; so halten sich kohlensaures, phosphorsaures und schwefelsaures Natron in unverletztem Zustande Jahre lang in einer offenen Schale. FARADAY (*Pogg.* 33, 186).

3. Auch Einsenken der wasserhaltigen Krystalle in Flüssigkeiten, welche das Salz nicht lösen, aber Affinität zu Wasser haben, führt sie in einen undurchsichtigen, verwitterten Zustand über. — Eisenvitriol unter Vitriolöl oder Weingeist.

Wenn ein Salz mehrere Atome Krystallwasser hält, so ist bisweilen das eine Atom mit gröfserer Kraft gebunden als die übrigen. Dieses inniger gebundene Wasser unterscheidet GRAHAM von dem eigentlichen Krystallwasser als *salinisches* Wasser oder *Constitutionswasser*. — Bittersalz ($MgO, SO^3 + 7Aq.$) verliert 6 At. Wasser schon bei 132° und das siebente erst bei 238°. — Wahrscheinlich bildet schwefelsaure Bittererde mit 1 At. Wasser eine krystallische Verbindung, und daher ist dieses Constitutionswasser blofs als inniger gebundenes Krystallwasser zu betrachten, so wie die 5 At. Wasser im oktaedrischen Borax inniger gebundenes Krystallwasser sind, als die weitern 5 Atome, die beim gewöhnlichen Borax hinzutreten. GM.

Proportionirte Verbindungen des Wassers mit organischen Stoffen s. bei diesen.

B. *Verbindungen nach veränderlichem Verhältnisse mit überschüssigem Wasser. Wassrige Auflösungen, wässrige Stoffe.* Das Wasser nimmt mehrere einfache Stoffe, wie Iod, Brom, Chlor, die meisten Säuren, die Alkalien, viele Salze und Doppelsalze, so wie organische Verbindungen in sich auf und bildet damit, je nach dem Verhältniss *concentrirtere* und *verdünntere* Lösungen. Sie lassen sich

in solche trennen, bei welchen das Wasser einen gasförmigen Körper, und in solche, bei welchen es einen tropfbar-flüssigen oder festen Körper in sich aufnimmt.

a. Das Wasser verschluckt sämmtliche *Gasarten*. Von einigen nimmt es ungefähr ein gleiches Maafs auf, von andern weniger, von noch andern bei weitem mehr.

1 Maafs Wasser absorbirt Maafse Gas

nach	DALTON	W. HENRY	SAUSSURE	H. DAVY	
Fluorborongas	—	—	—	—	700 J. Davy.
Ammoniakgas	—	—	—	670	780 Thomson.
Salzsaures Gas	—	—	—	480	516 Thomson.
Fluorsiliciumgas	—	—	—	—	263 J. Davy.
Schwefligsaures Gas	20	—	43,78	30	33 Thomson.
Chloroxydgas	—	—	—	—	über 7 Stadion.
Cyangas	—	—	—	—	4,5 Gay-Lussac.
Chlorgas	2 ungef.	—	—	—	— —
Hydroselengas	—	—	—	—	über 3 Berzelius.
Hydrothiongas	1	1,08	2,53	—	3 Gay-Lussac u. Thénard.
Kohlensaures Gas	1	1,08	1,06	—	1,16 Cavendish.
Stickoxydulgas	1	0,86	0,76	0,54	
Oelerzeugendes Gas	0,125	—	0,155	—	
Phosphorwasserstoffgas	0,125	0,0214	—	0,025	0,018 Gengembre.
Sumpfgas	0,037	1,014	—	—	
Sauerstoffgas	0,037	0,037	0,065	—	
Stickoxydgas	0,037	0,050	—	0,10	
Stickgas	0,025	0,0153	0,042	—	
Kohlenoxydgas	0,0156	0,0201	0,062	0,02	
Wasserstoffgas	0,020	0,0161	0,046	—	

Bei Anstellung dieser Versuche ist es höchst wichtig, das Wasser durch anhaltendes Auskochen von aller Luft zu befreien (S. 514), weil es um so weniger von dem zu prüfenden Gase aufnimmt, je mehr andres Gas es bereits enthält, und das zu prüfende Gas in voller Reinheit und in einigem Ueberschusse anzuwenden.

Gase, welche sich durch stärkern Druck zu einer tropfbaren Flüssigkeit verdichten lassen (S. 232), sind reichlicher durch Wasser verschluckar, als die nicht verdichtbaren; jedoch steht die leichtere Verdichtbarkeit nicht immer im Verhältniss mit der reichlichern Absorption; so ist Salzsäure weit schwieriger verdichtbar, und doch weit reichlicher absorbirbar, als schweflige Säure. Es kommt also auch auf die chemische Beziehung zwischen Wasser und der Basis des Gases an.

Unter welchem äufsern Drucke auch ein minder leicht vom Wasser verschluckbares Gas stehe, so nimmt das Wasser bei derselben Temperatur immer gleichviel Maafse von ihm auf, also dem Gewichte nach von einem Gase, wenn es sich unter einem doppelten Luftdrucke befindet, noch einmal so viel, und wenn es sich unter dem halben Luftdrucke befindet, halb so viel, als wenn es unter dem einfachen Luftdrucke steht. W. HENRY. Dieses Gesetz ist nur an-

näherungsweise richtig; unter einem Druck von 7 Atmosphären absorbirt das Wasser blofs 5mal so viel kohlensaures Gas, wie unter gewöhnlichem. COUERBE (*J. Pharm.* 26, 121). — Bei Gasarten, von welchen das Wasser mehr als 1 Maafs verschluckt, nimmt die Verschluckbarkeit bei verstärktem oder vermindertem äufsern Druck lange nicht in einem so grofsen Verhältnisse zu oder ab. — Dem verstärkten und geschwächten äufsern Drucke ähnlich wirken Erkältung und Erhitzung, durch welche das Volum des Gases ebenfalls verringert oder vergröfsert wird, so dass das Wasser von jedem Gase in der Kälte ein gröfseres Gewicht verschluckt, als in der Wärme.

Bietet man dem Wasser ein Gemenge von 2 oder mehreren Gasen zur Absorption dar, so absorbirt es beide Gase, jedoch nimmt es von jedem derselben weniger auf, als wenn es sich blofs mit einem von ihnen in Berührung befände.

Nach DALTON hängt die Gröfse der Absorption der einzelnen Gase von der Absorbirbarkeit eines jeden derselben in reinem Zustande und von dem Maafsverhältniss ab, welche jedes derselben im unabsorbirt gebliebenen Gemenge besitzt. Da z. B. die Luft $^{21}/_{100}$ Maafse Sauerstoffgas auf $^{79}/_{100}$ Maafse Stickgas enthält, und da 1 Maafs Wasser nach SAUSSURE von reinem Sauerstoffgas $^{1}/_{16}$ Maafs, und von reinem Stickgas $^{1}/_{24}$ Maafs aufnimmt, so nimmt 1 Maafs Wasser aus der Luft $^{21}/_{100} \cdot {}^{1}/_{16}$ Maafs $= 0{,}0131$ Maafs Sauerstoffgas, und $^{79}/_{100} \cdot {}^{1}/_{24}$ Maafs $= 0{,}0329$ Maafs Stickgas, zusammen 0,046 Maafs auf. Dieses beträgt auf 100 Maafs absorbirtes Gas 28,5 Maafs Sauerstoffgas und 71,5 Maafs Stickgas. Dieser Berechnung entspricht der Versuch nur annähernd. Nach v. HUMBOLDT u. GAY-LUSSAC liefert destillirtes Wasser, mit Luft gesättigt, beim Auskochen ein Gasgemenge, 32,8 Procent Sauerstoffgas haltend; bei Regenwasser beträgt das Sauerstoffgas 31,0, bei Schneewasser 28,7 und bei Seinewasser 29,1 bis 31,9 Procent. DÖBEREINER (*J. pr. Chem.* 15, 286) fand wiederholt, dafs die aus lufthaltigem reinem Wasser durch Kochen ausgetriebene Luft 33,3 Procent, oder gerade $^{1}/_{3}$ Sauerstoffgas hielt. Die Abweichung des Versuchs von der Berechnung lässt vermuthen, dass die Absorptionsfähigkeit des Sauerstoffgases durchs Wasser etwas mehr, oder die des Stickgases etwas weniger beträgt, als SAUSSURE angibt. vgl. CONFIGLIACHI (*Schw.* 1, 151); THOMSON (*J. Chim. med.* 13, 57).

Ist ein Gemenge von minder leicht absorbirbaren Gasen in einem eingeschlossenen Raume mit Wasser in Berührung, so ändert sich das Verhältniss seiner Gemengtheile, wenn nicht das Wasser sämmtliche Gase in demselben Verhältnisse verschluckt, in welchem sie gemengt sind. Immer gilt nach DALTON folgendes Gesetz: Bedeutet A, B, C u. s. f. das Volum der einzelnen im ursprünglichen Gasgemenge befindlichen 3 und mehr Gasarten; a, b, c u. s. f. die im unabsorbirten Gasrückstand übrig bleibende Menge derselben, w das Volum des Wassers und $\frac{w}{m}$, $\frac{w}{n}$, $\frac{w}{p}$ das Raumverhältniss, in welchem jede dieser Gasarten für sich vom Wasser verschluckbar ist, so ist: $A = a + \frac{w}{m} \cdot \frac{a}{a+b+c \text{ u. s. f.}}$; B ist $= b + \frac{w}{n} \cdot \frac{b}{a+b+c \text{ u. s. f.}}$; C ist $= c + \frac{w}{p} \cdot \frac{c}{a+b+c \text{ u. s. f.}}$; und $A + B + C = a + b + c \text{ u. s. f.} + \frac{w}{a+b+c \text{ u. s. f.}} \cdot \left(\frac{a}{m} + \frac{b}{n} + \frac{c}{p} \text{ u. s. f.}\right)$.

Die Absorption eines Gases erfolgt um so schneller, je gröſser der äuſsere Druck, je niedriger die Temperatur und je mehr Berührungspuncte statt finden, also beim Schütteln viel schneller, als in der Ruhe. — Bei jeder Absorption eines Gases durch Wasser scheint Wärme frei zu werden, die bei den reichlicher verschluckbaren Gasen, wie bei salzsaurem Gas, über 100° gehen kann, bei kohlensaurem Gas höchstens ¼° beträgt, und bei noch weniger absorbirbaren Gasen nicht bemerklich ist.

Die Verbindung eines Gases mit Wasser besitzt ein gröſseres Volum, als das Wasser fur sich, und meist ein grösseres, seltner, wie bei Ammoniak, ein geringeres spec. Gew., als das reine Wasser. Je specifisch schwerer das Gas, um so schwerer ist auch seine Verbindung mit Wasser. In dieser Verbindung hat das Gas die Gasgestalt verloren und tropfbare angenommnn, wie durch Compression für sich; sie kann als Verbindung eines fixeren Liquidums mit einem flüchtigeren betrachtet werden. Graham.

Die Verbindung wird aufgehoben: 1. Durch Luftverdünnung. — 2. Durch Temperaturerhöhung. — 3. Durch das Hinzutreten anderer Gase. — 4. Durch das Hinzutreten nicht luftförmiger, mit Wasser mischbarer Substanzen. — 5. Durch das Gefrieren des Wassers. — 6. Durch besondere mechanische Veranlassungen.

Zu 1. Weil das Wasser von einer 100fach verdünnten Gasart dem Maaſse nach gleichviel, aber dem Gewichte nach nur $^1/_{100}$ so viel absorbirt, als wenn sich das Gas unter gewöhnlichem Drucke befindet, so muss, wenn mit Gas gesättigtes Wasser unter die Luftpumpe gebracht wird, das Gas im Verhältniss der Verdünnung das Wasser verlassen. Die Gasentwicklung ist aber nie eine vollständige, theils, weil kein absolut luftleerer Raum hervorgebracht werden kann, theils, weil am Ende die Affinität des Wassers zum absorbirten Gase über seine Elasticität siegt. Dieses tritt bei schwach absorbirbaren Gasen erst spät ein, bei leicht absorbirbaren Gasen sehr frühe, so dass sich z. B. aus wässriger Salzsäure durch die Luftpumpe nur ein kleiner Theil des salzsauren Gases entwickeln lässt, worauf die übrige Verbindung des Wassers mit Salzsäure als Ganzes verdampft.

Zu 2. Durch höhere Temperatur wird die Elasticität des Gases erhöht und seine Absorbirbarkeit geschwächt. Hierdurch kann aber immer bloſs ein Theil des Gases entfernt werden. Kommt jedoch endlich das Wasser zum Kochen, so scheint die Anziehung, welche die sich bildenden Wasserdämpfe gegen die Gasart besitzen (vgl. S. 20 u. 235), letztere zu veranlassen, ihre Verbindung mit dem liquiden Wasser fast völlig zu verlassen und sich, mit den Wasserdämpfen gemengt, zu entwickeln. Mehrstündiges Kochen entfernt daher die schwerer absorbirbaren Gase und das Ammoniakgas aus dem Wasser; dagegen nicht die übrigen leichter verschluckbaren, wie salzsaures Gas; von diesem kann sich zwar anfangs ein Theil gasförmig abscheiden, dann verdampft aber sämmtliches Wasser mit sämmtlicher Salzsäure als ein chemisch verbundenes Ganzes, und der noch nicht verdampfte Rückstand ist so reich an Salzsäure, wie der verdampfte. Es ist auffallend, dass sich das Stickgas viel leichter aus dem Wasser durch Kochen entfernen lässt, als das Sauerstoffgas, so dass, wenn man lufthaltiges Wasser kocht, und die sich dabei entwickelnde Luft in verschiedenen Antheilen auffängt, die ersteren verhältnissweise viel weniger Sauerstoffgas und mehr Stickgas enthalten, als die letzteren.

Zu 3. Kommt, mit einer Gasart A gesättigtes, Wasser mit einer andern Gasart B in Berührung, so wird, dem obigen DALTON'schen Gesetze gemäfs, so viel von der erstern ausgetrieben und von der letztern aufgenommen werden, bis vom Gase A blofs noch $\frac{w}{m} \cdot \frac{a}{a+b}$ verschluckt geblieben, und aufserdem vom Gase B noch $\frac{w}{n} \cdot \frac{b}{a+b}$ aufgenommen ist. Ist hierbei die Verschluckbarkeit beider Gase dieselbe, also $m = n$, so wird das mit dem Wasser in Berührung gebrachte Gas B bei seiner Umwandlung in ein Gemenge von A und B keine Volumänderung erleiden; ist dagegen B reichlicher oder minder reichlich verschluckbar als A, so wird das entstandene Gasgemenge ein geringeres oder ein grösseres Volum haben, als das Gas B vorher besafs. — Kommt mit irgend einem andern Gase A gesättigtes Wasser mit der freien atmosphärischen Luft in Berührung, so wird sich A völlig entwickeln, während das Wasser die Gemengtheile der Luft absorbirt. Denn, drücken wir, nach obiger Formel, die Menge des nicht absorbirt bleibenden, sondern ausgetriebenen Gases A mit a aus, und die fast unendliche Menge des nicht absorbirten Sauerstoffgases, Stickgases und kohlensauren Gases, welche zusammen die gemeine Luft constituiren, mit b, c und d, so ist der Bruch $\frac{a}{a+b+c+d}$ so unbedeutend klein, dass er, mit $\frac{w}{m}$ multiplicirt, eine fast verschwindende Gröfse gibt, welche die Menge ausdrückt, in welcher das Gas A vom Wasser absorbirt bleibt, wenn dieses der freien Luft dargeboten wird. — Bringt man umgekehrt irgend ein Gas, z. B. unter einer Glocke, mit lufthaltigem Wasser in Berührung, so wird es zum Theil vom Wasser absorbirt, während das Sauerstoffgas und Stickgas des Wassers in die Glocke tritt, und sich dem nicht absorbirten Gase beimengt. Weil jedoch durch Temperaturwechsel und Erschütterung Bewegungen in dem Sperrwasser erfolgen, wodurch das mit dem eingesperrten Gase in Berührung tretende lufthaltige Wasser erneuert wird, so hat dieses am Ende alles fremdartige Gas absorbirt, und wieder an einer andern Stelle in die Luft ausgehaucht, während die Glocke blofs noch das Sauerstoffgas und Stickgas der gemeinen Luft enthält.

Zu 4. Löst man in Wasser, welches irgend ein Gas absorbirt enthält, verschiedene Salze, oder fügt man zu demselben Vitriolöl u. s. w., so vermindert sich durch die neue Verbindung, in welche das Wasser tritt, die absorbirende Kraft desselben, und es lässt einen Theil des verschluckten Gases entweichen. — 1 Maafs Seine-Wasser, aus welchem sich durch Kochen 0,018 Maafs Luft nebst 0,005 M. kohlensaurem Gas austreiben lassen, entwickelt, mit 1 Maafs concentrirtem Kali gemischt, 0,017 M. Luft. PAYEN (*Ann. Chim. Phys.* 50, 303). — Wasser, mit Bittersalz gesättigt, absorbirt blofs $\frac{1}{4}$ so viel kohlensaures Gas und blofs $\frac{5}{9}$ so viel Hydrothiongas, wie reines; dagegen absorbirt mit Glaubersalz oder Salpeter gesättigtes Wasser so viel von diesen 2 Gasen, wie reines.

Zu 5. Wasser, mit einem Gase vereinigt, von welchem es höchstens 1 Maafs aufzunehmen vermag, einer Kälte ausgesetzt, bei welcher es sich in Eis verwandelt, lässt im Moment des Festwerdens das verschluckte Gas frei werden. Die Verbindungen des Wassers mit reichlicher verschluckbaren Gasarten dagegen gefrieren als Ganze, ohne dass sich Gas entwickelt.

Zu 6. Wenn gashaltiges Wasser unter einen geringeren äufsern Druck oder in eine höhere Temperatur gebracht wird, als, bei welchen es gesättigt wurde, so entweicht der Theil des Gases, der nach Obigem frei werden sollte, nicht immer sogleich. Seine Entwicklung wird jedoch beschleunigt theils durch Schütteln, theils durch Hineinwerfen von Sand, Blattsilber und andern eckigen Körpern, durch Eintauchen eines Glasstabes, Drathes u. s. w., und die hineingebrachten Körper bedecken sich sogleich mit Gasblasen (S. 240 — 241).

Sämmtliche Verbindungen des Wassers mit luftförmigen Stoffen sind als chemische zu betrachten. — DALTON nimmt an, Gasarten, von welchen 1 Maafs Wasser höchstens 1 Maafs aufnehme, würden blofs mechanisch von ihm aufgenommen, so dass sich die Gasatome in den Poren des Wassers vertheilen. (Die Gründe dafür und dagegen habe ich zusammengestellt in GEHLER's *physik. Wörterbuch*, Ausg. 2, B. 1, S. 73).

b. Die *Auflösung tropfbar-flüssiger* und *fester Körper* in Wasser erfolgt theils unter Wärmeentwicklung, theils unter Wärmeverschluckung. — Nach GAY-LUSSAC (*Ann. Chim. Phys.* 70, 426) lösen sich alle Salze, die kein Krystallwasser aufzunehmen vermögen, wie Salpeter, unter Erkältung, die andern, wie getrocknetes Glaubersalz, unter Wärmeentwicklung; also sind letztere, als mit Krystallwasser verbunden, gelöst zu denken. — Körper, welche aus der Luft das dampfförmige Wasser an sich ziehen, um sich darin aufzulösen, sind *zerfliefsende, deliquescirende Körper.* Diese Zerfliefsbarkeit hängt vom Hygrometerstand und der Temperatur der Luft ab. GAY-LUSSAC (*Gilb.* 42, 246). Manche Salze verwittern in trocknerer und zerfliefsen in feuchterer Luft *).

Die Lösungen haben meistens eine gröfsere Dichtigkeit, als sich durch Rechnung als Mittel findet. In ihnen ist das Wasser meistens durch viel geringere Affinität gebunden, als in den unter A aufgeführten Verbindungen. Es scheidet sich daher aus ihnen unter 0° oft ein Theil des Wassers, oder auch sämmtliches als Eis aus (S. 109). Die meisten haben einen höheren Siedpunct, als reines Wasser (S. 239). — Alle Salze lassen sich bei derjenigen Temperatur völlig austrocknen, bei welcher ihre gesättigte Lösung kocht, z. B. kohlensaures Kali bei 135°, Chlorcalcium bei 180°. LEGRAND (*Ann. Chim. Phys.* 59, 429; auch *J. pr. Ch.* 6, 59).

Es ist merkwürdig, dass das Wasser nur wenige einfache Stoffe auflöst, und diese nur in geringer Menge; dass es dagegen vorzüglich diejenigen Verbindungen aufnimmt, die einen seiner Bestandtheile, oder alle beide enthalten (was vorzüglich gilt, wenn man die Umwandlung der Haloidsalze durch Wasser in wasserstoffsaure Metalloxyde annimmt); dass vorzüglich durch das Medium des Wassers die saure Reaction der Sauerstoffsäuren, die alkalische der fixen Alkalien erst bemerklich wird: dass manche, in Wasser nicht lösliche, Basen erst dann alkalisch auf Pflanzenfarben einwirken, wenn sie durch irgend eine Verbindung in Wasser löslich gemacht sind, z. B. Bleioxyd durch Verbindung mit wenig Essigsäure oder Quecksilberoxyd durch Blausäure; vgl. DÖBEREINER (*Gilb.* 58, 213).

Hinsichtlich der Menge eines Stoffes, welche Wasser je nach der Temperatur zu lösen vermag, zeigen sich folgende Verschiedenheiten:

---

*) Um aus einer Gasart allen Wasserdampf zu entfernen, bedient man sich derjenigen unter A und B, b begriffenen Körper, welche besonders grofse Affinität gegen das Wasser haben, wie des Kali- und Natronhydrats, des Baryts, Strontians, Kalks, des Vitriolöls, der Phosphorsäure, des salpetersauren Kalks, des essigsauren Kali's, des Chlorcalciums, der salz- oder salpetersauren Bittererde, des geglüheten Gypses, und endlich solcher Körper, welche sich der einzelnen Bestandtheile des Wassers mit Gewalt bemächtigen, wie des Fluorborons.

1. Das Wasser löst bei jeder Temperatur gleich viel auf. So verhält sich nach FUCHS das Kochsalz.

2. Es löst um so mehr, je höher die Temperatur. In diesem Falle, welcher bei weitem der häufigste ist, erhält man nach GAY-LUSSAC dieselbe Menge gelöst, man bewege das Wasser mit dem Stoffe, bis es gesättigt ist, bei der gegebenen Temperatur; oder man löse ihn in heissem Wasser auf, und lasse es erkalten und längere Zeit stehen, bis aller Ueberschuss herauskrystallisirt ist. — Sättigt man Wasser mit einem Salze, besonders mit kohlensaurem Kali, in der Hitze, bei welcher die gesättigte Lösung kocht, so bleibt diese nach der Entfernung vom Feuer oft noch einige Zeit heifser, aber mit dem anfangenden Niederfallen des Salzes tritt eine etwas niedrigere constante Temperatur ein. Die höchst gesättigte Lösung des kohlensauren Kalis zeigt 140°; plötzlich braust sie lebhaft auf, setzt Salz ab, und bleibt dabei längere Zeit auf 135° stehen. LEGRAND.

a. Die Löslichkeit des Stoffes steigt in einem einfachen Verhältnisse mit der Temperatur. — Kennt man die Löslichkeit eines solchen Stoffes bei 0°, und weifs man, wie viel mehr sich bei einer um 1° höheren Temperatur löst, so lässt sich hieraus die Löslichkeit bei jeder gegebenen Temperatur berechnen. So lösen 100 Wasser bei 0° 29,23 Chlorkalium auf, und bei jedem Grade Temperaturerhöhung 0,2738 weiter; seine Löslichkeit bei 40° ist also = 29,23 + 40 . 0,2738. Auf ähnliche Weise verhält sich schwefelsaures Kali, Chlorbaryum und trockne schwefelsaure Bittererde. GAY-LUSSAC.

b. Die Löslichkeit nimmt in einem viel rascheren Verhältnisse zu, als die Temperatur, und bildet eine nach unten gewölbte Curve. So verhalten sich salpetersaures und chlorsaures Kali und salpetersaurer Baryt. GAY-LUSSAC.

3. Der Stoff löst sich um so weniger reichlich im Wasser, je höher die Temperatur. Dieser seltene Fall zeigt sich bei Kalk, citronsaurem Kalk und buttersaurem Kalk und bei schwefelsaurem Ceroxydul, deren in der Kälte gesättigte Lösung beim Erhitzen einen Theil des Gelösten fallen lässt.

4. Die Löslichkeit des Stoffes steigt anfangs mit der zunehmenden Temperatur in raschem Verhältnisse, wie bei 2, b, erreicht aber bei einem gewissen Punct ihre Gränze, und nimmt von hier aus bei stärkerem Erhitzen langsam immer mehr wieder ab. 100 Th. Wasser lösen bei 0° 12,17 Th. krystallisirtes Glaubersalz, bei 18° 48 Th., bei 25° 100, bei 32° 270, bei 33° die gröfste Menge, nämlich 322, und bei 50,4° 262,35 Th. GAY-LUSSAC. Aus der bei 33° gesättigten Lösung schiefst beim Erhälten wasserhaltiges Salz an, bei stärkerem Erhitzen wasserfreies.

Bringt man Wasser mit 2 Salzen, A, B, welche sich nicht zersetzen und auch nicht zu einem Doppelsalze vereinigen, zu gleicher Zeit in solcher Menge zusammen, dass von beiden ein Theil ungelöst bleibt, so löst das Wasser vom Ganzen eine gröfsere Menge auf, als von einem allein, und es sind hierbei nach KARSTEN folgende 3 Fälle zu unterscheiden.

1. In der gesättigten Lösung von A, B hält das Wasser weniger A gelöst, als wenn das Wasser blofs mit A gesättigt worden wäre; und eben so auch weniger B. Hier findet eine wechselseitige theilweise Ausscheidung statt; A, zur gesättigten Lösung von B gefügt, scheidet von diesem einen Theil aus, und B sondert aus der gesättigten Lösung von A einen Theil A ab. Ob man jedoch auf die erste oder zweite Weise verfährt, oder zu Wasser beide Salze zugleich im Ueberschuss bringt, so bildet sich eine Auflösung immer von gleichem Gehalt an beiden Salzen. So scheidet Salmiak aus der gesättigten Kochsalzlösung einen

Theil desselben in Würfeln aus, und Kochsalz aus der Salmiaklösung Dendriten vom Salmiak. Bei 18,75° lösen 100 Wasser 29,83 Salmiak und 16,27 Chlorkalium, zusammen 46,1; sie lösen 22,05 Salmiak und 32,64 Kochsalz, zusammen 48,44; — 24,98 Kochsalz und 52,82 salpetersaures Natron, zusammen 77,8. Entsprechend verhalten sich: Salmiak mit salpetersaurem Ammoniak oder salzsaurem Baryt; — Chlorkalium mit Kochsalz oder salzsaurem Baryt; — und Kochsalz mit salzsaurem Baryt; — auch salpetersaures Ammoniak mit salpetersaurem Natron scheint hierher zu gehören, nur dass ersteres durch letzteres erst nach einigen Stunden theilweise ausgeschieden wird. Mischt man gleiche Theile von gesättigter Salmiak- und Kochsalz-Lösung, so entsteht ohne alle Temperaturveränderung ein Gemisch, welches noch Kochsalz und Salmiak zu lösen vermag. Dieses Gemisch der 2 gesättigten Lösungen löst beim Erhitzen mit Kochsalz nur noch sehr wenig, und setzt dieses beim Erkalten wieder ab; dagegen mit Salmiak erhitzt, löst es die ersten Mengen klar auf, die folgenden unter um so reichlicherer Ausscheidung von Kochsalz, je höher die Temperatur; beim Abkühlen schiefst Salmiak an, während sich das gefällte Kochsalz wieder löst.

2. Das Wasser löst von dem Salze A dieselbe Menge, es sei dem Wasser für sich dargeboten, oder mit dem Salze B; dagegen löst es vom Salze B weniger, wenn es neben A, als wenn es für sich mit dem Wasser zusammengebracht wird. Hier findet eine einseitige theilweise Ausscheidung statt; A löst sich in der gesättigten Lösung von B in demselben Verhältnisse, wie in reinem Wasser, und scheidet dabei einen Theil von B aus; B löst sich in dem mit A gesättigtem Wasser in geringerer Menge, als im reinen, und ohne Abscheidung von A. Bei beiden Weisen erhält man dieselbe Lösung, wie wenn man einen Ueberschuss von A und B mit Wasser zusammenbringt.

100 Wasser lösen bei 18,75° auf: 33,07 Chlorkalium, neben 1,79 schwefelsaurem Kali, zusammen 34,86; — 29,42 Salpeter neben 4,00 schwefelsaurem Kali, zusammen 33,42; — 88,14 salpetersaures Natron neben 3,77 salpetersaurem Baryt, zusammen 91,91; — 87,75 salpetersaures Natron neben 34,26 salpetersaurem Bleioxyd, zusammen 122,01. — Auf ähnliche Weise verhalten sich: Cklorkalium mit schwefelsaurem oder salpetersaurem Kali, — Salpeter mit salpetersaurem Ammoniak oder schwefelsaurem Kali, — Kochsalz mit krystallisirtem Glaubersalz oder Bittersalz, — salpetersaures Natron mit Glaubersalz, Bittersalz, salpetersaurem Baryt, salpetersaurem Bleioxyd oder Zinkvitriol, (nur dass hier nach einiger Zeit Krystalle von schwefelsaurem Zinkoxyd-Kali entstehen), — salpetersaures Bleioxyd mit salpetersaurem Baryt. Das zuerst genannte Salz ist immer das Salz A, welches sich gleich reichlich löst, das Wasser sei rein, oder halte das Salz B.

3. Eine gegebene Menge Wasser löst mehr Salz A auf, wenn es ihm mit Salz B, als wenn es ihm für sich dargeboten wird, und zugleich auch eben so eine gröfsere Menge von Salz B. Hier findet keine Ausscheidung statt, wenn man B zu der gesättigten Lösung von A fügt; im Gegentheil nimmt diese Lösung nach dem Zusatz von B wieder eine neue Menge von A auf; eben so wenn man A zu der gesättigten Lösung von B fügt. Um daher ein constantes Verhältniss zu erhalten, muss man zum Wasser beide Salze im Ueberschuss fügen.

Es lassen sich sonach 3 Arten der Sättigung unterscheiden: a. 100 Th. durch A gesättigtes Wasser mit B gesättigt. — b. 100 Th. durch B gesättigtes Wasser mit A gesättigt. — c. 100 Th. Wasser mit einem Ueberschuss beider Salze zugleich gesättigt; immer bei 18,75°:

	a	b	c
A. Salmiak	37,98	44,33	39,84
B. Salpeter	37,68	30,56	38,62
	75,66	74,89	79,46

	a	b	c		a	b	c
A. Salmiak	38,04	38,6	39,18	Salpeter	29,45	33,12	38,53
B. Salpets.Baryt	16,73	8,6	17,02	Kochsalz	38,25	36,53	39,19
	54,77	47,2	56,20		67,70	69,65	77,72
A. Salpeter	29,45	35,79		Salpeter	29,9	53,04	59,2
B. Slpts.Natron	89,53	88,00		Salpets. Blei	84,1	51,56	109,8
	118,98	123,79	134,38		111,4	107,60	169,2

Aehnlich verhalten sich: Salmiak mit Kochsalz, oder schwefelsaurem Kali — salpetersaures Ammoniak mit salpetersaurem Bleioxyd, — schwefelsaures Kali mit Glaubersalz, Kochsalz oder Bittersalz (in letzterem Falle bildet sich ein Doppelsalz), — Chlorkalium mit salpetersaurem Baryt, — Salpeter mit Glaubersalz, — Glaubersalz mit Bittersalz oder Kupfervitriol (wobei ein Doppelsalz entsteht), — salpetersaurer Baryt mit Kochsalz oder mit salzsaurem Baryt.

Auflösung von 3 Salzen. — Aus einer gesättigten Lösung von Salmiak und Chlorkalium zugleich scheidet hinzugefügtes Kochsalz sowohl Salmiak als Chlorkalium ab; eben so fällt Chlorkalium aus einer gesättigten Lösung von Salmiak und Kochsalz einen Theil der 2 letzteren Körper. — Bringt man zu einer gesättigten Lösung von salpetersaurem Kali und salpetersaurem Natron salpetersaures Bleioxyd, so bleibt die Lösung klar, und ist nicht mehr gesättigt; sie hält auf 100 Wasser: 134,38 salpetersaures Kali und Natron, und 43,75 salpetersaures Bleioxyd, zusammen 178,13. Sättigt man sie völlig mit allen 3 Salzen, so hält sie 139,23 salpetersaures Kali und Natron und 53,24 salpetersaures Bleioxyd, zusammen 192,47. — Eben so wird die mit salpetersaurem Kali und Bleioxyd gesättigte Lösung nicht gefällt durch salpetersaures Natron, und die mit salpetersaurem Natron und Bleioxyd gesättigte Lösung wird nicht getrübt durch salpetersaures Kali, und in beiden Fällen erscheint die Lösung ungesättigt. So weit Karsten (*Schrift. d. Berl.* Akad. 1841).

Es lösen 100 Wasser auf; bei 16,1°: 27,1 Chlorkalium und 3,3 schwefelsaures Kali, zusammen 30,4; — bei 15,3°: 28,8 Chlorkalium und 18,9 Salpeter, zusammen 47,4; — bei 20°: 6,9 schwefelsaures Kali und 26,7 Salpeter, zusammen 33,6; — bei 16,8°: 27,7 Chlorkalium und 18,2 Chlorbaryum, zusammen 45,9; — bei 21,5°: 33,1 Salpeter und 5,7 salpetersauren Baryt, zusammen 38,8; — bei 20°: 59,5 Salpeter und 94,3 salpetersaures Bleioxyd, zusammen 153,8; — bei 18,3°: 35,0 Kochsalz und 4,2 Chlorbaryum, zusammen 39,2; — bei 20°: 88,3 salpetersaures Natron und 3,7 salpetersauren Baryt, zusammen 92,0; — bei 20°: 84,6, salpetersaures Natron und 38,4 salpetersaures Bleioxyd, zusammen 123,0. Kopp (*Ann. Pharm.* 34, 260). — Salpetersaures Kali löst sich reichlicher in Wasser, welches Kochsalz oder salpetersauren Kalk enthält, als in reinem. vgl. Longchamp (*Ann. Chim. Phys.* 9,5, auch *N. Tr.* 3, 1, 209). — Gyps löst sich reichlicher in Kochsalzwasser, als in reinem.

Dagegen wird beim Vermischen einer Lösung von salpetersaurem Kalk mit einer Lösung von salpetersaurer Bittererde nach Dijonval ein Theil der letzteren gefällt; und nach Hermann (*Schw.* 47, 201) schießt, wenn man eine concentrirte Lösung von Chlorcalcium mit Kochsalzlösung vermischt, ein Theil des Kochsalzes an.

B. *Wasserstoff-Hyperoxyd.* HO^2.

Oxydirtes Wasser, Sauerstoffwasser, Deutoxyde d'hydrogène, Eau oxygenée.

Bildung. Behandelt man das Kalium-, Natrium-, Baryum-, Strontium- oder Calcium-Hyperoxyd mit solchen wässrigen Säuren, welche mit der Salzbasis, die aus dem Hyperoxyd entsteht, ein lösliches Salz bilden, so entwickelt sich der überschüssige Sauerstoff des Hyperoxyds nicht als Gas, sondern tritt an einen Theil des Wassers und verwandelt diesen in Wasserstoffhyperoxyd (*Schema* 105). Thénard. — Stellt man 1 Th. durch kochendes Wasser von Chlormetall gereinigten Braunstein mit einem Gemisch von 3/4 Th. rauchendem Vitriolöl und 6 Wasser in einer verschlossenen Flasche hin, so erhält die wässrige Flüssigkeit einen chlorartigen Geruch und die Eigenschaft Lackmus zu bleichen. Bleihyperoxyd liefert eine noch bleichendere Flüssigkeit. A. Vogel (*J. pr. Chem.* 1, 448). — Lampadius (*J. pr. Chem.* 17, 36) erhielt eine bleichende Flüssigkeit mit 1 Th. Bleihyperoxyd, 1/5 Th. Vitriolöl und 21 Wasser, in einer Flasche bei 0° öfters geschüttelt (das Vitriolöl, auch das rauchende kann Chlor enthalten — s. *Schwefelsäure*). — Da nach de Marty das mit Sauerstoffgas gesättigte Wasser bei längerem Zusammenstellen mit dem Gase fortfährt, dasselbe zu absorbiren, in 1 1/2 Jahr sein halbes Volum, so ist dieses vielleicht aus der Bildung von wenig Wasserstoffhyperoxyd zu erklären. Paul trieb durch heftige Compression Maafs 1 Sauerstoffgas in 2 M. Wasser.

Darstellung. Man bereitet reinen Baryt durch Glühen Eisen- und Mangan-freien salpetersauren Baryts in einer Porcellanretorte; man bringt den in nussgrofse Stücke zerschlagenen Baryt in eine beschlagene Glasröhre, erhitzt diese bis zum gelinden Glühen, und leitet nun kohlensäurefreies, und durch gebrannten Kalk getrocknetes Sauerstoffgas hindurch, welches in den ersten 8 Minuten begierig vom Baryt verschluckt wird. Fängt das Sauerstoffgas an, am anderen Ende der Röhre (aus welcher eine Gasentwicklungsröhre unter Wasser leitet) zu entweichen, so unterhält man den Strom von Sauerstoffgas noch 10—15 Minuten lang. Das so gebildete Baryum-Hyperoxyd wird nach dem Erkalten in einer Flasche verwahrt. — Zu 200 Gramm Wasser fügt man so viel Salzsäure, als ungefähr zur Neutralisation von 15 Gramm Baryt nöthig ist; in diese, in einem Cylinder, oder besser, in einer Schale von Platin oder Silber, befindliche, durch Umgebung mit Eis erkältete, Flüssigkeit bringt man mittelst eines hölzernen Spatels 12 Gramm schwach befeuchtetes und im Achatmörser zerriebenes Hyperoxyd, welches sich beim Bewegen oder Umrühren mit dem Pistill vollständig und ohne Aufbrausen auflöst. Nun fällt man den Baryt durch tropfenweise, bis zum schwachen Ueberschuss zugefügtes Vitriolöl; das schnellere Niederfallen des schwefelsauren Baryts ist ein Beweis, dass die Schwefelsäure im Ueberschuss vorhanden ist. Es werden jetzt neue 12 Gramm Hyperoxyd in derselben Flüssigkeit gelöst, und wieder durch Schwefelsaure gefällt. Man trennt jetzt die Flüssigkeit, welche Salzsäure, Schwefelsäure, viel Wasser und wenig Wasserstoffhyperoxyd enthält, durch Filtration vom schwefelsauren Baryt, süfst denselben mit wenig Wasser aus, und hebt das letzte

Waschwasser für die folgenden Aussüfsungen auf. Das Filtrat wird wieder, wie oben, 2mal mit Hyperoxyd und 2mal mit Schwefelsäure zusammengebracht. Hierauf wird wieder filtrirt, und auf dieselbe Weise fortgefahren, bis 90 bis 100 Gramm Baryumhyperoxyd verbraucht sind. Die so erhaltene Flüssigkeit würde bei der Zersetzung 25 bis 30 Maafse Sauerstoffgas liefern. — Um Kieselerde, Alaunerde, Eisenoxyd und Manganoxyd u. s. w. zu entfernen, welche vom Glühen des salpetersauren Baryts in der Porcellanretorte herrühren, wird die Flüssigkeit mit concentrirter Phosphorsäure versetzt, welche auf 100 Th. angewandtes Baryumhyperoxyd 2 bis 3 Th. beträgt, dann mit Eis umgeben, und mit befeuchtetem und zerriebenem Baryumhyperoxyd übersättigt; hierbei scheidet sich Kieselerde und phosphorsaures Eisenoxyd, Manganoxyd und Alaunerde rasch in Flocken ab, von welchen man die Flüssigkeit durch Leinwand und nöthigenfalls durch Papier trennt; Gegenwart von viel schwefelsaurem Baryt erschwert das Durchseihen. (Wäre keine Phosphorsäure zugefügt, so würden Eisenoxyd und Manganoxyd für sich niederfallen und starke Sauerstoffgasentwicklung veranlassen, mit Phosphorsäure verbunden, thun sie es nicht). Sollte die Flüssigkeit noch mehr von diesen Oxyden enthalten, so werden dieselben durch etwas in Ueberschuss zugesetztes Barytwasser gefällt, worauf eine möglichst rasche Filtration durch mehrere Filter zugleich und Auspressen derselben zwischen Leinen nöthig ist. Hierauf schlägt man durch behutsam, nur in ganz kleinem Ueberschuss hinzugesetzte Schwefelsäure sämmtlichen Baryt nieder, und filtrirt. — Um aus dieser Flüssigkeit, welche blofs Wasser, Wasserstoffhyperoxyd, Salzsäure und sehr wenig Schwefelsäure enthält, die Salzsäure zu entfernen, wird sie, mit Eis umgeben, durch schwefelsaures Silberoxyd gefällt. Zuerst bringt man schwefelsaures Silberoxyd, durch Glühen von salpetersaurem Silberoxyd mit Vitriolöl im Platintiegel erhalten, in Pulverform unter Umrühren in die Flüssigkeit, bis diese sich klärt, ein Zeichen, dass die Salzsäure ganz oder gröfstentheils gefällt ist; ist dann noch etwas Salzsäure übrig, so wird diese durch behutsam zugesetztes schwefelsaures Silberoxyd gefällt; ist letzteres im Ueberschuss angewandt worden, so wird es durch behutsam zugefügtes verdünntes Chlorbaryum zersetzt. Die Flüssigkeit darf weder Salzsäure, noch Silber enthalten, also sich weder mit Silberlösung, noch mit Salzsäure trüben. Man trennt die Flüssigkeit durch Filtration und Auspressen vom Chlorsilber, und filtrirt das trüb Erhaltene nochmals. — Um dieser Flüssigkeit auch die Schwefelsäure zu entziehen, und ein reines Gemisch von Wasser und Wasserstoffhyperoxyd zu erhalten, reibt man sie in einem mit Eis umgebenen Glasmörser mit gelöschtem, zerriebenen und

in Wasser vertheilten Baryt, den man allmälig fast bis zur gänzlichen Sättigung der Schwefelsäure zusetzt. Hierauf filtrirt man, presst das Filter zwischen Leinen aus, und übersättigt die Flüssigkeit ein wenig mit Barytwasser, wo aufser schwefelsaurem Baryt oft noch Eisen- und Manganoxyd niederfällt, und daher rasch filtrirt werden muss. Der überschüssige Baryt wird durch vorsichtig zugefügte verdünnte Schwefelsäure entfernt, so dass eher die Schwefelsäure ganz wenig vorwaltet. (Auch kann man sämmtliche Schwefelsäure, statt durch gelöschten Baryt und Barytwasser, durch mittelst Fällung erhaltenen fein vertheilten kohlensauren Baryt entziehen). — Um endlich das Wasser ganz oder gröfstentheils aus der Flüssigkeit zu entfernen, stellt man das dieselbe enthaltende Gefäfs in eine Vitriolöl-haltende Schale, und bringt das Ganze unter die Glocke der Luftpumpe, wo das Wasser vorzugsweise verdampft; man bewegt hier die Flüssigkeit von Zeit zu Zeit; sollte sie Kieselerdeflocken absetzen, welche Sauerstoffgasentwicklung veranlassen, so ist sie mittelst des Hebers davon zu decanthiren; sollte sie Sauerstoffgas entwickeln, was eintritt, sobald die Flüssigkeit gegen 250 Maafse Sauerstoff enthält, so sind 2 bis 3 Tropfen verdünnte Schwefelsäure zuzufügen. Die Concentration ist nach einigen Tagen beendigt, wenn die Flüssigkeit bei der Zersetzung 475 Maafs Sauerstoffgas entwickelt; denn dieser Rückstand würde bei weiterm Verweilen im luftleeren Raume als Ganzes verdampfen. — Aufbewahrung in langen, mit Stöpsel versehenen und mit Eis umgebenen Glasröhren; doch auch so zersetzt sich dieser Körper allmälig durch langsame Sauerstoffgasentwicklung. Thénard.

2. Man zersetzt das Baryumhyperoxyd durch wässrige Flusssäure oder wässrige saure flusssaure Kieselerde unter beständiger Erkältung der Flusssäure; hierbei scheidet sich sogleich unlösliches Fluorbaryum oder Fluor-Silicium-Baryum aus. Hat man eine hinreichende Menge Säure mit Baryumhyperoxyd zusammengebracht, so filtrirt man das noch viel Wasser haltende Wasserstoffhyperoxyd vom Niederschlage ab, und concentrirt es im Vacuum neben Vitriolöl. Pelouze (*Berz. Lehrb.* 1, 411).

Eigenschaften. Farbloses, durchsichtiges Liquidum von 1,452 spec. Gewicht. — Gefriert noch nicht bei — 30°; verdampft, wiewohl viel schwerer, als Wasser, im luftleeren Raume bei der gewöhnlichen Temperatur ohne Zersetzung. — Röthet nicht Lackmus, sondern bleicht allmälig Lackmus- und Curcuma-Papier; geruchlos; schmeckt herb und bitter, dem Brechweinstein ähnlich; macht dabei die Zunge weifs und verdickt den Speichel; auf die Haut gebracht, macht es augenblicklich die Oberhaut weifs, und erregt nach einiger Zeit heftiges Jucken. Thénard.

				Thénard.		Maafs.
H	1	5,88		6,02	Wasserstoffgas	1
2 O	16	94,12		93,98	Sauerstoffgas	1
HO^2	17	100,00		100,00		

(H^2O^2 = 2 . 6,2398 + 2 . 100 = 212,48. Berzelius.)

Zersetzungen. Der Wasserstoff hält das zweite Atom Sauerstoff sehr lose; durch viele, zum Theil räthselhafte, Veranlassungen trennt sich dasselbe als Gas, dessen Volum bei 14° und bei 0,76 M. Barometer das 475fache von dem der Flüssigkeit beträgt (1 Gramm liefert 34,3 Centiliter), oft mit grofser, ein lebhaftes Aufbrausen oder eine Explosion verursachender Schnelligkeit, und mit *Wärmeentwickelung* und oft sogar mit im Dunkeln zu bemerkender, *Lichtentwickelung* vom zurückbleibenden Wasser (S. 130). Die Explosion erregen vorzüglich Silberoxyd, rothes oder braunes Bleioxyd, Manganhyperoxyd, Osmium, Platin und Silber, wenn man auf ihr höchst feines Pulver das Wasserstoffhyperoxyd tropfenweise fallen lässt. Thénard.

Die Zersetzungen sind folgende:

1. In dem Kreise der Volta'schen Säule zersetzt sich das Hyperoxyd, gleich dem Wasser, allmälig in Wasserstoffgas am negativen, in Sauerstoffgas am positiven Pole, nur dass letzteres mehr beträgt, als beim Wasser. Thénard.

2. Durch eine gewisse höhere Temperatur. In der Frostkälte zersetzt sich das Wasserstoffhyperoxyd sehr langsam; bei gewöhnlicher Temperatur entwickelt es nur bisweilen eine Blase Sauerstoffgas, so dafs es erst nach einigen Monaten zersetzt ist; bei 20° wird das Blasenwerfen schon bemerklicher. Dieses kann bei einer plötzlichen Erhitzung bis zu 100° in eine Art von Explosion übergehen. Am Ende ist reines Wasser übrig. Sonnenlicht scheint die Zersetzung bei gewöhnlicher Temperatur nicht zu beschleunigen. Thénard.

3. Durch Berührung mit gewissen Materien, welche hierbei theils unverändert bleiben, theils einen Theil des Sauerstoffs vom Hyperoxyd aufnehmen, theils umgekehrt zugleich ihren eignen Sauerstoff entwickeln. Die Heftigkeit, mit welcher diese Materien die Sauerstoffgasentwicklung aus dem Hyperoxyd zuwege bringen, hängt theils von ihrer chemischen Natur ab, theils von ihrer verschieden feinen Vertheilung; je gröfser diese, desto schneller ist die Wirkung. Thénard (S. 110 u. 111).

a. Stoffe, welche Sauerstoffgas entwickeln, ohne dabei eine Veränderung zu erleiden. Heftig wirken: Kohle (ohne Kohlensäurebildung), Silber, Gold, Platin, Palladium, Rhodium, Iridium, Osmium (durch Zink gefälltes Silber und durch Eisenvitriol gefälltes Gold wirkt heftig, Silber in Feile langsam, in Masse sehr schwach; schwammiges Platin wirkt noch heftiger als gefälltes Silber oder Gold; noch heftiger wirkt Osmium; dagegen wirkt, durch Glühen der Salmiakverbindung erhaltenes, schwammiges Palladium, Rhodium und Iridium etwas schwächer als gefälltes Silber); mäfsig wirken: Quecksilber, Bleifeile, feines Wismuthpulver, Manganpulver; — sehr schwach: Kupfer, Nickel, Kobalt und Kadmium. — Sehr heftige Zersetzung bewirken ferner: Mangan-Oxyd und Hyper-Oxyd, Kobaltoxyd, Massicot; — mäfsige: Eisenoxydhydrat,

Kali- oder Natron-Hydrat (auch wenn sie in Wasser gelöst sind), Bittererdehydrat und Nickeloxydhydrat; — schwache: Eisenoxyd, Nickeloxyd, Kupferoxyd, Wismuthoxyd, Bittererde; — sehr schwache: Eisenoxyd-Oxydul, Uranoxyd, Titanoxyd, Ceroxyd, Zinkoxyd, das Hyperoxydhydrat von Baryum, Strontium oder Calcium; — noch schwächere: kohlensaures Natron, doppelt-kohlensaures Kali, schwefelsaures Manganoxydul, schwefelsaures Zinkoxyd, Eisenoxydul und Kupferoxyd, Salmiak, Chlorkalium, Chlornatrium, Chlorbaryum, Chlorcalcium, Chlorantimon, Chlormangan, und salpetersaures Manganoxydul, Kupferoxyd, Quecksilberoxydul oder Silberoxyd. — Auch erfolgt mäſsig rasche Zersetzung durch Faserstoff des Bluts (der dabei keine Veränderung zu erleiden scheint, da er wiederholt zu demselben Zwecke angewendet werden kann) und durch das ausgewaschene Parenchyma der Lunge, Niere und Milz (das durch diese thierische Theile entwickelte Sauerstoffgas ist frei von kohlensaurem und Stickgas); während flüssiges und geronnenes Eiweiſs, Thierleim und Harnstoff nicht zersetzend einwirken. Thénard.

b. Stoffe, welche nicht bloſs den Sauerstoff des Hyperoxyds entwickeln, sondern zugleich ihren eigenen, und dadurch reducirt werden, sind: Platinoxydhydrat, Goldoxyd, Silberoxyd, Quecksilberoxyd (welche hierbei zu Metall reducirt werden), und rothes und braunes Bleihyperoxyd (welche auf die Stufe des gelben Oxyds zurückgehen). Die Wirkung ist bei allen diesen Oxyden sehr heftig. Die Reduction des Silberoxyds erfolgt auch bei Wasserstoffhyperoxyd, welches mit viel Wasser verdünnt ist. Thénard. — Wegen der Ursache der Reduction s. (S. 111); Thénard und Mitscherlich (*Pogg.* 55, 321) betrachten sie als eine Folge der Wärmeentwicklung.

c. Folgende Stoffe nehmen, während sie einen Theil des Sauerstoffs des Hyperoxyds in Gasgestalt frei werden lassen, den andern Theil in sich auf, und verwandeln sich in folgende Materien: Selen in Selensäure (unter heftiger Wärme-, aber ohne Licht-Entwicklung); Kalium oder Natrium in Kali oder Natron (unter Entflammung, Entwicklung von Sauerstoffgas und oft Explosion); Arsen in Arsensäure; Molybdän in Molybdänsäure (diese 2 unter heftiger Wirkung und Entflammung; verdünntes Wasserstoffhyperoxyd löst das Arsen ohne Aufbrausen zu Arsensäure auf); Scheel in Scheelsäure (mäſsig heftig); Chrom in Chromsäure; Zink in Zinkoxyd (sehr schwach); Barythydrat in Hyperoxydhydrat; Kupferoxydhydrat in das gelbe Hydrat eines höhern Oxyds; Manganoxydulhydrat in Hyperoxydhydrat; Kobaltoxydulhydrat in Oxydhydrat; Eisenoxydulhydrat in Eisenoxydhydrat; arsenige Säure in Arsensäure; Schwefelarsen und Schwefelmolybdän, unter heftiger bis zur Lichtentwicklung gehender Wirkung, in Schwefel- und in Arsen- oder Molybdän-Säure; Schwefel-Antimon, -Blei, -Eisen und -Kupfer in schwefelsaures Metalloxyd unter starker Wärmeentwicklung (Schwefelwismuth und Schwefelzinn wirken sehr schwach, Schwefelquecksilber und Schwefelsilber gar nicht); Mineralkermes und gewässertes Einfach-Schwefeleisen unter heftiger Wirkung in schwefelsaure Metalloxyde, und eben so Iodbaryum, wahrscheinlich in iodsauren Baryt.

d. Folgende Stoffe nehmen das zweite At. Sauerstoff des Wasserstoffhyperoxyds völlig auf, ohne einen Theil frei werden zu lassen, und werden dadurch zu folgenden Substanzen: Schweflige Säure zu Schwefelsäure; wässriges Hydrothion langsam zu Wasser, Schwefel und sehr wenig Schwefelsäure; wässriges Hydriod zu Wasser und Iod; in Wasser gelöster Baryt, Strontian und Kalk zu niederfallenden Hyperoxydhydraten; Zinnoxydulhydrat zu Zinnoxydhydrat.

In Berührung mit Pflanzenstoffen, wie kleesaurem Kali, essigsaurem Kali, Weingeist, Campher, Olivenöl, Sandarak, Holzfaser, Stärkmehl, Gummi, gemeinem und Manna-Zucker und Indig entwickelt zwar das Hyperoxyd nicht auffallend schneller Sauerstoffgas, als, für sich aufbewahrt, jedoch zeigt sich dieses Gas, wenigstens bei Zucker und Stärkmehl, mit kohlensaurem gemengt.

Ohne zersetzende Wirkung zeigen sich Antimon, Tellur, Zinn und Eisen; Alaunerde, Kieselerde, Scheelsäure, Chromoxyd, Antimonoxyd, antimonige Säure und Zinnoxyd; phosphorsaures Natron; schwefelsaures Kali, Natron Baryt, Strontian und Kalk; Alaun, mineralischer Turbith, chlorsaures Kali; salpetersaures Kali, Natron, Baryt, Strontian oder Bleioxyd; Chlorzink, Sublimat und Zweifach-Chlorzinn. Thénard.

Verbindungen. a. Das Wasserstoffhyperoxyd ist in allen Verhältnissen mit Wasser mischbar. Aus diesem Gemische gefriert in der Kälte ein Theil des Wassers heraus. Dieselben Umstände, welche die Zersetzung des reinen Hyperoxyds veranlassen, bewirken auch die des mit Wasser gemischten, nur dass die Zersetzung minder heftig, nie mit Lichtentwickelung, meistens mit keiner Wärmeentwicklung verbunden und nicht so schnell beendigt ist. Ein Gemisch, welches sein 8faches Volum Sauerstoffgas enthält, fängt erst bei 50° an, Gas zu entwickeln, und kommt dann in heftiges Aufwallen, nach dessen Aufhören blofs Wasser übrig ist. Thénard.

b. Das Wasserstoffhyperoxyd geht mit wässrigen Säuren, wie mit Phosphor-, Schwefel-, Salz-, Fluss-, Salpeter-, Arsen-, Klee-, Wein-, Citronen- und Essig-Säure Verbindungen ein, in welchen es minder leicht zersetzbar ist, und in welchen man einige Zeit die Säure für stärker oxydirt hielt. Die schwächere Kohlensäure und Boraxsäure machen das Hyperoxyd nicht haltbarer. — Man erhält sie theils durch unmittelbares Zusammenmischen von Wasser und Wasserstoffhyperoxyd, theils durch Auflösen des Baryumhyperoxyds in einer wässrigen Säure, und Fällung des Baryts mittelst behutsam zugesetzter Schwefelsäure, theils, indem man die Verbindung der wässrigen Salzsäure mit Wasserstoffhyperoxyd durch die Verbindung des Silberoxyds mit derjenigen Säure zersetzt, welche man an das Wasserstoffhyperoxyd bringen will. Die Entwickelung des Sauerstoffgases aus diesen Gemischen erfolgt minder leicht und langsamer, als aus dem reinen Wasserstoffhyperoxyd; bei der Neutralisation dieser Säuren mit einem Alkali tritt die vorige leichte Zersetzbarkeit wieder ein. Je mehr Säure dem Wasserstoffhyperoxyd beigemischt ist, um so mehr wird durch die Affinität der Säure zu demselben dessen Zersetzung durch höhere Temperatur und durch Hinzubringen der meisten der oben genannten Körper erschwert. Fügt man zu Wasserstoffhyperoxyd, welches bis zur Gasentwicklung erwärmt wurde, eine der genannten Säuren, so hört die Gasentwickelung auf; diese tritt bei höherer Temperatur wieder ein, aber selbst nach ½stündigem Kochen ist nicht aller Sauerstoff entwickelt. Dabei ist es auffallend, dass, wiewohl Gold das reine Hyperoxyd viel heftiger zersetzt, als Wismuth, doch eine kleinere Menge von Säure nöthig ist, um die zersetzende Wirkung des Goldes aufzuheben, als die des Wismuths. Wasserstoffhyperoxyd, durch Gold, Palladium oder Rhodium ins Aufwallen versetzt, wird durch 1 Tropfen verdünnter Schwefelsäure wieder ruhig. Goldoxyd entwickelt aus säurehaltigem Wasserstoffhyperoxyd Sauerstoffgas und wird zuerst zu purpurnem Oxyd, dann zu Metall reducirt. Silberoxyd reducirt sich im salpetersauren Wasserstoffhyperoxyd unter Sauerstoffgasentwicklung, doch löst sich ein Theil des Oxyds in der Säure; in der salzsauren Verbindung wird das Silberoxyd zu einem violetten Chlorsilber, weniger, als 1 At. Chlor auf 1 Silber haltend.

Manganhyperoxyd, so wie das rothe und braune Bleioxyd, entwickelt in schwefel-, salz- oder salpetersaurem Wasserstoffhyperoxyd Sauerstoffgas und verliert selbst einen Theil, so dass sich Manganoxydul- oder Bleioxyd-Salz bildet. — In diesen mit Wasserstoffhyperoxyd verbundenen Säuren lösen sich mehrere Metalle ruhig auf, indem sie den Sauerstoff des Hyperoxyds aufnehmen, dasselbe dadurch in Wasser verwandeln, und sich im oxydirten Zustande mit den Säuren vereinigen. THÉNARD.

C. *Wasserstoff-Suboxyd?*

Zwar nimmt das Wasser nach W. HENRY nur $1/_{64}$, nach DALTON $1/_{50}$, nach SAUSSURE $1/_{22}$ Maafs Wasserstoffgas auf. Allein da sich nach PAUL durch starken Druck 1 Maafs Wasserstoffgas in 3 Maafs Wasser treiben lässt, und da DE MARTY fand, dass das Wasser sich nach und nach immer mit mehr Wasserstoffgas vereinigen lasse (in 2 Jahren nicht ganz mit einem gleichen Maafse), so gibt es vielleicht ein Wasserstoffsuboxyd, H^2O. Dasselbe soll nach KASTNER (*Berl. Jahrb.* 1820, 472) erhalten werden durch wiederholtes Sättigen des Wassers mit Hydrothion in der Kälte und Entziehen des Schwefels aus demselben mittelst verschiedener Metalle.

Fernere Verbindungen des Wasserstoffs.

A. Der Wasserstoff bildet 10 unorganische *Wasserstoffsäuren, Hydracides,* nämlich die hydrothionige, die Hydrothion-, die Hydrothio-Carbon-, die Hydroselen-, die hydriodige, die Hydriod-, die Hydrobrom-, die Salz-, die Fluss-, und die Hydrotellur-Säure. Die 9 ersten können als *mineralische Wasserstoffsäuren* von der letzten, als einer *metallischen Wasserstoffsäure* unterschieden werden *). Die unorganischen Wasserstoffsäuren halten immer 1 At. Wasserstoff und meistens 1, selten mehrere Atome Säureradical.

Ueber das Verhalten der Wasserstoffsäuren gegen die salzfähigen Metalloxyde gibt es 2 Ansichten (S. 467 bis 470); nach der zweiten bilden sie damit wasserstoffsaure Salze; nach der ersten zersetzen sie sich damit in Wasser und in eine Verbindung des Metalls mit dem Säureradical. a. Kommt eine Wasserstoffsäure mit einem Metalloxyd in dem Verhältnisse zusammen, dass ihr Wasserstoff dem Sauerstoff des Metalloxyds entspricht, so entsteht nach der zweiten Ansicht normales wasserstoffsaures Salz, z. B. KO,HS und SnO^2,2HS, nach der ersten geht Alles genau in Wasser und Verbindung des Metalles mit dem Säureradical auf, z. B. KS + HO und SnS^2 + 2 HO. — b. Hält die Wasserstoffsäure mehr At. Wasserstoff, als das Oxyd Sauerstoff, so entsteht nach der zweiten Ansicht ein saures wasserstoffsaures Salz, z. B. KO,2HS; nach der ersten entsteht hierbei neben Wasser, eine Verbindung des Metalls

*) Viele Chemiker sehen mit H. DAVY in den Wasserstoffsäuren den Wasserstoff als die säurefähige Grundlage, und dagegen den Schwefel, das Selen, Iod, Chlor u. s. w. als das säuernde Princip an, wofür die elektrochemische Ansicht zu sprechen scheint. Da jedoch Schwefel, Selen, Iod, Chlor u. s. f. mit keinem andern Körper, als gerade mit Sauerstoff oder Wasserstoff eine deutlich charakterisirte Säure (S. 459) zu bilden vermögen (denn dass man an Phosgen und Fünffach-Chlorphosphor lackmusröthende Eigenschaften gefunden haben will, lässt sich von der Gegenwart einer Spur von Wasser ableiten), und da die wasserstoffreichere Hydrothion- und Hydriod-Säure stärkere Säuren sind, als die wasserstoffärmere hydrothionige und hydriodige Säure, so scheint es mir einfacher, den Grund der sauren Natur der Wasserstoffsäuren vorzugsweise im Wasserstoff zu suchen.

mit einem Theil des Säureradicals, und diese nimmt die übrige Wasserstoffsäure auf, z. B. KS, HS + HO. — c. Hält das Metalloxyd mehr Atome Sauerstoff, als die Wasserstoffsäure Atome Wasserstoff, so entsteht nach der zweiten Ansicht ein basisches wasserstoffsaures Salz, z. B 4 CuO, HCl + 3 Aq.; nach der ersten Ansicht ist hier neben Wasser eine Verbindung von Metall mit dem Säureradical gebildet, welche das unzersetzt gebliebene Metalloxyd aufnimmt, z. B. 3 CuO, CuCl + 4 Aq.

B. Es gibt eine durch Wasserstoff hervorgebrachte salzfähige Basis, das Ammoniak.

C. Die übrigen unorganischen Verbindungen des Wasserstoffs erscheinen theils als brennbare Gasarten, wie Phosphor-, Arsen- und Antimon-Wasserstoffgas, theils als feste Körper, wie Wasserstoffkalium und Wasserstoffarsen.

Bei den gasförmigen Verbindungen des Wasserstoffs zeigen sich folgende Maafsverhältnisse: a. 1 Maafs der stärkern Wasserstoffsäuren hält ½ Maafs Wasserstoffgas; HF, HCl, HBr, HJ. — b. 1 Maafs der schwächeren Wasserstoffsäuren hält 1 Maafs Wasserstoffgas; HS, HSe, HTe. — c. Die mehr oder weniger basischen Verbindungen halten in 1 Maafs 1½ Maafs Wasserstoffgas; NH^3, PH^3, AsH^3. vgl. (S. 66—67).

D. In fast allen organischen Verbindungen macht der Wasserstoff einen wesentlichen Bestandtheil aus.

DRITTES CAPITEL.

KOHLENSTOFF.

Lavoisier. Bildung der Kohlensäure. *Crell Ann.* 1788, 1, 552; 2, 55.
Cruikshank. Verbindungen des Wasserstoffs und Sauerstoffs mit der Kohle. *Scher. J.* 7, 371.
Tennant. Natur des Diamants. *Scher. J.* 2, 287.
Mackenzie. Verbrennung des Diamants. *Scher. J.* 7, 362.
Allen u. Pepys. Kohlensäure und Diamant. *N. Gehl.* 5, 664.
Theod. de Saussure. Verbrennung der Kohle. *Ann. Chim.* 71, 254.
Guyton-Morveau. Verbrennung des Diamants. *Ann. Chim.* 84, 20 u. 233.
Humphry Davy. Diamant, Reifsblei und Kohle. *Schw.* 2, 42; auch *Gilb.* 35, 433.
— — Verbrennung des Diamants und der Kohle. *Schw.* 12, 200 auch *Gilb.* 49, 1.
Silliman. Schmelzung des Kohlenstoffs. *Sill. Am. J.* 5, 361; auch *Schw.* 39, 190. — *Sill. Am. J.* 6, 341; auch *Schw.* 39, 87. — *Ann. Phil.* 22, 311 u. 468. — *Sill. Amer. J.* 10, 119.
Berzelius. Atomgewicht des Kohlenstoffs. *Pogg.* 47, 199, auch *Ann. Pharm.* 30, 241.
Dumas u. Stas. Diamant, Reifsblei, Atomgewicht. *Ann. Chim. Phys.* 76, 1; auch *Ann. Pharm.* 38, 141; auch *J. pr. Chem.* 22, 300.
Erdmann u. Marchand. Diamant, Reifsblei, Atomgewicht. *J. pr. Chem.* 23, 159.

LIEBIG u. REDTENBACHER. Atomgewicht des Kohlenstoffs. *Ann. Pharm.* 38, 113.

Kohlenoxyd:

DESORMES u. CLEMENT, Kohlenoxyd: *Gilb.* 9, 409; auch *Scher. J.* 7, 327; auch *Crell Ann.* 1801, 2, 318, 415 u. 474.

DEIMAN, PÄTS VAN TROOSTWYK u. LAUWERENBURGH. *Scher. J.* 9, 261; auch *Crell Ann.* 1802, 2, 26.

TH. SAUSSURE. *Gilb.* 13, 138.

Kohlensäure:

BLACK. *Medical and philos. Comm. by a Society in Edinburgh.*

BERGMAN. *Opusc.* 1, 1.

PRIESTLEY. *Experim. and observ. on different kinds of air.* 1, 43.

THILORIER. *Ann. Chim. Phys.* 60, 427; auch *Pogg.* 36, 141. — Ferner: *Ann. Pharm.* 30, 122.

Carbone, Carbonium.

Geschichte. Schon PARACELSUS und VAN HELMONT kannten das sich beim Brennen des Kalks und bei der Gährung entwickelnde kohlensaure Gas, welches später vorzüglich von HALES, BLACK, PRIESTLEY und BERGMAN untersucht wurde. LAVOISIER zeigte seine Zusammensetzung aus Sauerstoff und dem von ihm zuerst als eigenthümlicher Stoff aufgestellten Kohlenstoff, den er im reinen Zustande in dem Diamant erkannte, dessen Verflüchtigung im Focus des Brennspiegels schon 1694 die Florentiner Akademie wahrgenommen hatte. LAVOISIERS Angabe, dass der Diamant hierbei in Kohlensäure verwandelt werde, wurde von SMITHSON, TENNANT, MACKENZIE, ALLEN u. PEPYS, MORVEAU, SAUSSURE, H. DAVY, DUMAS u. STAS, ERDMANN u. MARCHAND u. A. bestätigt. — LASSONNE (*Crell N. Entdeck.* 2, 144), PRIESTLEY (*Crell. Ann.* 1800, 2, 356) und WOODHOUSE (*Gilb.* 9, 90) entdeckten das Kohlenoxydgas. PRIESTLEY glaubte in der Thatsache, dass sich dieses brennbare Gas bei völligem Ausschluss von Wasser bilde, eine Widerlegung von LAVOISIER's Theorie zu finden; dagegen zeigten CRUIKSHANK, MORVEAU, CLEMENT u. DESORMES, FOURCROY u. THÉNARD (*Gilb.* 9, 99; auch *Scher. J.* 7, 224), W. HENRY, DALTON und GAY-LUSSAC u. THÉNARD, dass dieses Gas keinen Wasserstoff enthalte, sondern nur Kohlenstoff und Sauerstoff.

Vorkommen. Rein im Diamant; Eisen, Erden, Wasserstoff u. s. w. haltend im Graphit und Anthracit; als Kohlensäure; endlich in allen organischen Körpern. — Der *Diamant* ist vielleicht durch hohe Temperatur geschmolzener und bei langsamem Erkalten krystallisirter Kohlenstoff; so vermuthet GÖBEL (*Pogg.* 20, 539), es sei Kohlenstoff, aus kohlensaurem Kalk durch Erdmetalle bei hoher Temperatur reducirt. Nach einer andern Ansicht ist der Diamant aus sich zersetzenden organischen Verbindungen ausgeschiedener Kohlenstoff. — Ganz reiner Diamant verbrennt vielleicht ohne Rückstand, unreiner lässt wenigstens 0,05, höchstens 0,2 Proc. Asche, theils als rothgelbes Pulver, theils in strohgelben Krystalltheilchen. DUMAS u. STAS. — Klarer Diamant lässt fast keine Asche, anderer lässt 0,08 bis 0,15 Procent röthliche Asche. ERDMANN u. MARCHAND. — Diese Asche zeigt sich unter dem Mikroskop aus Blättern und Spiefsen und einigen rundlichen Stückchen bestehend, theils schwarz, undurchsichtig und besonders stark glänzend, theils braunschwarz und durchscheinend, theils gelbbraun, gelb oder weifs und durchsichtig. Sie zeigen meistens eine besondere Structur, und stellen bisweilen ein dunkelbraunes Netzwerk dar, wie Pflanzenparenchym. Die Asche hält Kieselerde und Eisen. PETZOLDT (*J. pr. Chem.* 23, 475). — Fast alle Diamanten zeigen unter dem Mikroskope farbige Stellen in rundlichen Parthien oder Wolken, woran sich keine organische Structur wahrnehmen lässt. Bei grünen Diamanten werden die tief smaragdgrün gefärbten Theile durch Glühen braun und schwarz; beim braunen Diamant verändert sich durchs Glühen die Farbe nicht. WÖHLER (*Ann. Pharm.* 41, 346).

Graphit von Wunsiedel gibt blofs 0,33 Proc. Asche, aus Kali, Kieselerde und Eisenoxyd bestehend, ist also fast reiner Kohlenstoff. FUCHS. — Graphit aus Deutschland, von 2,273 spec. Gew. hält 95,12 Proc. Kohlenstoff, und 5,73 Asche, meistens aus Quarzkörnern bestehend. REGNAULT (*Ann. Chim. Phys.* 66, 337). — Graphit von Bustletown hält 95,4 Proc. Kohlenstoff, 0,6 Wasser und 4,0 Kieselerde, Alaunerde, Eisenoxyd und Manganoxyd. VANUXEM (*Sill. Am. J.* 10, 102. — Reinster Graphit von Ceylan lässt blofs 1,2 Proc. Asche, anderer 6 Proc., aus Eisenoxyd und Erden bestehend; Graphit vom Himala-Gebirge hält blofs 71,6 und englischer blofs 53,4 Proc. Kohlenstoff, neben Eisen und viel Alaun- und Kiesel-Erde. PRINSEP (*N. Ed. Phil. J.* 13, 346). — Nach MORVEAU, H. DAVY, GAY-LUSSAC u. THÉNARD hält der Graphit ein wenig Wasserstoff, nach ALLEN u. PEPYS und SAUSSURE nicht. — Der *Anthracit* steht der organischen Kohle nahe und hält neben Kohlenstoff und Asche wesentlich 1,5 bis 4 Proc. Wasserstoff neben meistens kleinern Mengen Sauerstoff und Stickstoff.

Darstellung. 1. *Künstlicher Graphit.* — a. Das im Hoheisenofen mit Kohlenstoff überladene Gusseisen scheidet beim Erstarren einen Theil des gelösten Kohlenstoffs in metallglänzenden Blättern von Graphit ab. — b. Durch Weifsglühen von 2 Th. Eisenfeile, 1 Braunstein und 1 Kienrufs im Tiegel erhält man einen ähnlichen Graphit. DÖBEREINER (*Schw.* 16, 97). — Um sowohl den Hohofen-Graphit a, als auch den natürlichen, von Eisen und Erden zu befreien, glühen DUMAS u. STAS sein Pulver mit Kalihydrat, waschen mit Wasser aus, kochen mit Salpetersalzsäure aus, und lassen dann nach dem Waschen und Trocknen in der Weifsglühhitze einen Strom von trocknem Chlorgas 18 Stunden lang einwirken, wodurch noch etwas Chloreisen und Chlorsilicium verflüchtigt wird. In diesem Zustande ist er ganz frei von Wasserstoff, und lässt beim Verbrennen bald nichts, bald eine Spur Kieselerde. — Ceylan'scher Graphit, auf diese Art gereinigt, gab ERDMANN u. MARCHAND beim Verbrennen ½ Proc. Kieselerde. — DÖBEREINER reinigt den Graphit b durch Auskochen mit Salpetersalzsäure. Nach GAY-LUSSAC (*Ann. Chim. Phys.* 4, 69) hält der so gereinigte Graphit noch Eisen. — Auch durch Flusssäure lässt sich dem Graphit Kieselerde entziehen. SCHAFHÄUTL (*J. pr. Chem* 19, 159). — Wenn man Gusseisen, welches mit Graphitblättchen durchsetzt ist, in Salpetersalzsäure löst, so bleiben diese neben Kieselgallerte zurück; entfernt man diese durch Lösen in Kali und öfteres Auskochen mit Wasser, so bleibt ein Graphit, welcher beim Verbrennen 2,6 Proc. weifse Asche liefert. Schmelzt man solches Gusseisen im Tiegel, so läuft das Eisen ab, und man kann die Graphitblättchen vom noch anhängenden Eisen durch Pulvern und Behandeln mit dem Magnet, also ohne Einwirkung einer Säure, fast völlig befreien. Also gehört das Eisen nicht wesentlich zum Graphit, wie man sonst annahm. SEFSTRÖM (*Pogg.* 16, 168). — KARSTEN untersuchte einen Hohofengraphit von 2,3285 spec. Gew., welcher ohne Rückstand verbrannte. Ein von WOLLASTON untersuchter hielt etwas Mangan; ein von mir untersuchter liefs beim Verbrennen einen weifsen Rückstand, der sich wie Kieselerde verhielt.

2. *Kohle.* Man glüht heftig solche stickstofffreie organische Verbindungen, die beim Verbrennen keine Asche liefern, z. B. sehr reinen Zucker, in einem verschlossenen Tiegel, oder leitet die Dämpfe flüchtiger organischer Verbindungen, wie des Weingeistes, Aethers, flüchtigen oder fetten Oels durch eine weifsglühende Porcellanröhre. — Weifsgeglühte Zuckerkohle hält noch 0,6 Proc. Wasserstoff und 3,1 Proc. Sauerstoff; und nach nochmaligem 3stündigem Glühen im stärksten

Gebläsfeuer noch 0,2 Proc. Wasserstoff und 0,5 Proc. Sauerstoff. ERDMANN u. MARCHAND.

Unter gewissen Umständen scheint sich aus organischen Verbindungen ein dem Graphit ähnlicher, wasserstofffreier Kohlenstoff abzuscheiden: 1. In Porcellanöfen, welche keinen guten Zug haben, setzt sich wasserstofffreier Kohlenstoff in schwarzgrauen, langen, dünnen, theils geraden, theils verzweigten, nicht krystallischen Fäden ab, die unter dem Mikroskop Metallglanz zeigen. GAY-LUSSAC (*Ann. Chim. Phys.* 4, 67). — 2. *Gaskohle* Bei dem Glühen der Steinkohlen in den gusseisernen Gasretorten setzt sich an ihren obern Theil und Hals Eisen- und Wasserstoff-freier Kohlenstoff als eine eisengraue, harte, schieferige, und an Risse als eine concentrisch strahlige, warzenförmige Masse. COLQUHOUN. — 3. Bei der Stahlbereitung nach MAKINTOSH leitet man über in irdenen Gefäfsen stark glühende Eisenstäbe Steinkohlengas; tritt dieses in rascherem Verhältnisse hinzu, als in welchem sein Kohlenstoff durch das Eisen aufgenommen wird, so scheidet sich Kohlenstoff in folgenden 3 Formen aus: a. In metallglänzenden, harten, dichten Massen, von muschligem Bruch; kaum mit dem Federmesser zu ritzen. b. Als feines Pulver, dem Kienrufs ähnlich, aber schwerer und von dichterem Korn. Diese 2 Arten bedecken den Stahl, und auf ihnen befindet sich c. Kohlenstoff in schwarzen, metallglänzenden, haarförmigen, etwas spröden Fäden, von welchen tausende zu Locken vereinigt sind, nicht in der Lichtflamme, aber vor dem Löthrohre völlig verbrennbar. COLQUHOUN (*Ann. Phil.* 28, 1; auch *Kastn. Arch.* 9, 87, auch *Br. Arch* 23, 10). BRAYLAY (*Ann. Phil.* 28, 192; auch *Br. Arch.* 23, 15). — Leitet man über in einer Porcellanröhre weifsglühenden Eisendrath ölerzeugendes Gas, so verwandelt er sich in Stahl und bedeckt sich mit sprödem Graphit, der 2 Proc. Eisen hält; aber zugleich setzt sich in der Röhre ein elastischer, spröder, langsam, aber ohne Rückstand verbrennender Graphit ab. SEFSTRÖM.

Künstlicher Diamant von CAGNIARD DE LA TOUR ist Kohle, innig gemengt mit einer harten, krystallisirten Schlacke, welche Alaunerde und Eisenoxyd nebst Spuren von Kieselerde und Manganoxyd hält. THÉNARD (*J. Chim. med.* 5, 38 u. 39, auch *Pogg.* 14, 525). — GANNAL'S vermeintlicher künstlicher Diamant (*J. Chim. med.* 4, 382; auch *Pogg.* 14, 387; 15, 311).

Eigenschaften. Der *Diamant* krystallisirt in meist farblosen, durchsichtigen, regulären Oktaëdern und deren Abänderungen (*Fig.* 2, 6, 8 u. a.), von **3,5** spec. Gew., von der gröfsten Härte, von eigenthümlichem Glanze, vom stärksten lichtbrechenden Vermögen, nicht die Elektricität leitend. — Der natürliche *Graphit* oder das *Reifsblei* ist in 6seitigen Tafeln krystallisirt, von **2,14** FUCHS, bis **2,273** REGNAULT spec. Gew., stahlgrau, weich, fettig anzufühlen, abfärbend, und ein sehr guter Leiter der Elektricität. Der künstliche verhält sich ähnlich. — Die durch Glühen einer organischen Substanz, so wie die durch Zersetzung der Kohlensäure erhaltene *Kohle*, erscheint unkrystallisch, von ungefähr **1,57** spec. Gew., undurchsichtig, schwarz, häufig metallglänzend, weich (jedoch durch heftiges Glühen bis zum Ritzen des Glases erhärtend), und leitet die Elektricität sehr gut. — Aller Kohlenstoff gehört zu den am schwierigsten schmelzbaren und verdampfbaren Stoffen, und ist geschmack- und geruchlos.

Die grofse Verschiedenheit des Diamants von dem Graphit und der Kohle sucht man theils aus der verschiedenen Reinheit des Kohlenstoffs, theils aus einer verschiedenen Zusammenfügung seiner Atome zu erklä-

ren. Erstere Erklärung ist nur für die Kohle einigermafsen zulässig, da diese meistens noch etwas Wasserstoff und Sauerstoff hält, aber Diamant und völlig reiner Graphit sind beide reiner Kohlenstoff. Daher nimmt man zugleich die letztere Erklärung zu Hülfe. Nach dieser gehört der Kohlenstoff im Diamant dem regulären, im Graphit dem 6gliedrigen Krystallsysteme an, und in der Kohle ist er amorph. Fuchs (*J. pr. Chem.* 7, 353) sieht auch den Graphit, gleich der Kohle, als amorphen Kohlenstoff an, und hält die Krystalle des natürlichen Graphits für Pseudo-Krystalle, aus denen des Glimmers oder des Schwefelmolybdäns gebildet. Allerdings stehen sich Kohle und Graphit weit näher, als Diamant und Graphit; allein das spec. Gew. des Graphits ist gröfser als das der Kohle, und das Krystallisiren des künstlichen Graphits scheint nicht bezweifelt werden zu können. — Immer aber bleibt es höchst räthselhaft, wie Dimorphie und Amorphie solche Verschiedenheiten in den Eigenschaften eines Stoffes zuwege bringen. Bei keinem andern Stoffe bewirken diese Zustände solche bedeutende Aenderungen. Während der Kohlenstoff im Diamant gleich den übrigen Nichtmetallen durchsichtig und ein Isolator der Elektricität ist, erscheint er in Graphit und Kohle undurchsichtig, metallglänzend, und als guter elektrischer Leiter, ist also den Metallen näher gerückt, daher Döbereiner den Graphit als ein Metall, *Carbonium*, bezeichnete.

Diamant, der Flamme eines sehr starken Knallgasgebläses auf einer Unterlage von Kalk oder Reifsblei ausgesetzt, verbrennt schnell; der noch unverbrannte Theil ist an den Ecken abgerundet und rauher geworden, hat viel von seinem Glanz verloren, und zeigt viele Sprünge, den Blätterdurchgängen entsprechend. Ob oberflächliche Schmelzung eingetreten, ist nicht ausgemacht. Graphit liefert im Knallgasgebläse, während ein Theil verbrennt, viele geschmolzene, Glas ritzende, die Elektricität nicht leitende Kügelchen, theils schwarz und vom Magnet anziehbar, theils farblos und durchsichtig und nicht magnetisch. Anthracit liefert ähnliche wasserhelle Kügelchen. Silliman. Diamant, auf Bittererde dem Knallgasgebläse ausgesetzt, wird schwarz und zersplittert in Stücke von muschligem Bruche; auf Pfeifenthon erhält er viele Einschnitte und scheint etwas geschmolzen. Murray (*Ann. Phil.* 22, 469). — Lässt man einen Diamant im Knallgasgebläse gröfstentheils verbrennen, so hat der Rückstand abgeschmolzene Ecken und erscheint zur Hälfte geschmolzen. Marx (*Schw.* 47, 324).

Lässt man die beiden Polardräthe eines Deflagrators (S. 362) in biegsame Bleiröhren ausgehen, und steckt in diese 2 Cylinder von mit Wasser ausgekochter Mahagoniholz-Kohle, gegen $1\frac{1}{2}$ bis 3 Zoll lang, $\frac{1}{2}$ Zoll dick und vorn zugespitzt, bringt sie anfangs mit einander in Berührung, wo heftiges Glühen erfolgt, und entfernt dann die Spitzen ein wenig, so fahren sie heftig zu glühen fort, bilden zwischen sich einen lebhaft leuchtenden Flammenbogen und lassen einen weifsen Rauch aufsteigen, von eigenthümlichem, dem elektrischen ähnlichen Geruche. Die Kohlenspitze des Zinkpols (von welchem die — El. ausströmt) erhält, während der Cylinder an den Seiten abnimmt, einen Anwuchs, welcher $\frac{1}{8}$ Zoll lang wird, dann abbricht und durch einen neuen ersetzt wird; dagegen verliert die Kohle des Kupferpols, von welchem die positive Elektricität ausströmt, schnell ihre Spitze, und erhält statt dieser eine becherförmige Vertiefung, während sie an den Seiten nur wenig abnimmt. Gegen welchen Theil der positiven Kohle man die Spitze der negativen richtet, da entsteht diese Vertiefung. Berühren sich die 2 Kohlen, so kleben sie zusammen. Ersetzt man die positive Kohle durch ein Metallstück, so erhält die negative Kohle keinen Anwuchs, sondern verkürzt sich allmälig durch Verbrennung. Auch im Stickgas zeigen die 2 Kohlen ein eben so lebhaftes Licht und die Bildung von Anwüchsen. Also wird verdampfte Kohle vom positiven zum negativen Pole hinübergeführt. Auch kann man (durch eine grüne Brille vor dem Blenden geschützt) sehen, wie im Flammenbogen kleine Theilchen vom Kupferpol zum Zinkpol hinübergehen. Die erzeugten

Anwüchse stellen bald einen Cylinder, bald einen mit einem Stiel versehenen Knopf vor. Sie zeigen unter dem Vergröfserungsglas eine geschmolzene warzige oder traubenförmige, glatte, metallglänzende, grauschwarze Oberfläche, einen nicht faserigen Bau, sinken schnell in Vitriolöl zu Boden, leiten nicht die Elektricität (daher das Erglühen der Kohle im Deflagrator abnimmt, aber nach Entfernung der geschmolzenen Theile wieder lebhaft wird), verbrennen in der Glühhitze sehr langsam, ohne deutliches Feuer, erzeugen Kohlensäure und lassen gelblichgraue Asche, oft auch nichts zurück, und sind nicht von Vitriolöl, nur wenig von erhitzter Salpetersäure angreifbar. An der Kohle des Kupferpols zeigt sich nirgends Schmelzung. HARE, SILLIMAN. Dasselbe Resultat erhielt auch GRISCOM (*Ann. Phil.* 22, 73) und, sogar mit einer gewöhnlichen Volta'schen Säule, WEST (*Ann. Phil.* 21, 314). — Cylinder von Ahornkohle, mit Salzsäure und Wasser ausgekocht, dann stark ausgeglüht, schmelzen bei Anwendung eines starken Deflagrators an ihren Spitzen sogleich zu einer Glaskopf-ähnlichen Masse und geben ebenfalls eine Vertiefung an der Kupfer- und einen Cylinder an der Zink-Kohle. Hierbei nimmt die Kupferkohle jedesmal an Gewicht ab; die Zinkkohle nimmt bald zu, besonders, wenn der Versuch in einer Glasröhre vorgenommen wird, bald bleibt sich ihr Gewicht gleich, bald nimmt es ab, doch weit weniger, als das der Kupferkohle. SILLIMAN.

Befindet sich am Kupferpole ein 1 Zoll langer, $\frac{1}{8}$ Zoll dicker, zugespitzter Graphit-Cylinder, am Zinkpole Holzkohle, so wird der Graphit zum Theil glühend, und es bilden sich am Rande des Glühpunctes, wo sich auch Funkensprühen zeigt, fortwährend Kügelchen von geschmolzenem Graphit; im mittleren Raum, der mit Kohlenstoffdampf erfüllt ist, zeigt sich kein Funkensprühen. An der Spitze des Graphitstücks entsteht eine schwarze, glänzende Grube. Die Holzkohle am Zinkpol verlängert sich dagegen durch den Ansatz einer geschmolzenen, nicht kuglichen, sondern fasrigen Masse. Aufserdem erzeugen sich an ihr Kügelchen, und zwar, wenn beide Spitzen vertical über einander stehen, die Graphitspitze oben, so zeigen sich an dieser keine Kügelchen, und desto mehr (gröfstentheils schwarze) an der darunterstehenden Kohlenspitze. — Aehnliche Erscheinungen zeigen sich, wenn die Kohle mit dem Kupfer- und der Graphit mit dem Zink-Pole verbunden ist, oder auch, wenn sich an beiden Polen blofs Kohle oder blofs Graphit befindet. Ist das Reifsblei mit dem Zinkpol verbunden, so behält es sein Gewicht, oder nimmt, indem es sich mit geschmolzenem Kohlenstoff bedeckt, um so viel an Gewicht zu, wie die Kupferkohle abnimmt. — Die Kügelchen an der Kohle sind glänzend, seltner schwarz, häufiger braun, gelb, grauweifs und bisweilen ganz farblos, und dabei entweder schwach getrübt, oder ganz durchsichtig. Die meisten zeigen sich unter dem Mikroskop ganz frei von beigemengter Kohle. Die Kugeln von Graphit sind fast immer schwarz (niemals farblos). Sie ritzen Glas; sie leiten nicht die Elektricität; nur die gefärbten werden vom Magnet angezogen (wegen Eisengehalts); sie zeigen sich nur höchst schwierig verbrennlich; sie liefern, mit chlorsaurem Kali geglüht, viel Kohlensäure. Sie sind also eine dem Diamant genäherte geschmolzene Kohle. SILLIMAN. — Die Kugeln, im Knallgas verbrannt, lassen nur sehr wenig Rückstand; sie verpuffen bei starkem Erhitzen mit Salpeter unter Bildung von kohlensaurem Kali, dem wenig Eisenoxyd beigemengt ist. Sie bestehen daher aus Kohlenstoff mit sehr wenig Eisen. HARE (*Sill. am. J.* 10, 110).

Nach VANUXEN (*Schw.* 43, 253; *Sill. am. J.* 10, 102) sollen dagegen diese Kugeln blofs geschmolzene Asche der Kohle und des Graphits sein, und vorzüglich aus Eisen und Kieselerde bestehen; auch zeigte er, dass im Knallgasgebläse Graphit, Anthracit und Mahagoniholz um so mehr Kugeln geben, theils farblose, nicht magnetische, theils schwarze magnetische, je mehr sie Asche enthalten, während zu einem Cylinder zusammengepresster Lampenrufs, der nur $\frac{1}{100}$ Asche gibt, keine Kugeln liefert. Dagegen hat sich HARE (*Phil. Mag.* 65, 283; *Sill. am.*

J. 10, 110) vertheidigt; nach ihm eignet sich das Knallgasgebläse nicht zum Schmelzen des Kohlenstoffs, weil das Sauerstoffgas die Kohle verbrennt, wo dann blofs die geschmolzene Asche bleibt. Immer ist zu bedauern, dass HARE und SILLIMAN zu ihren Versuchen nicht solche Kohle angewendet haben, welche keine Asche gibt.

Atomgewicht des Kohlenstoffs: 6 DUMAS u. STAS, ERDMANN u. MARCHAND, — 6,06832 LIEBIG u. REDTENBACHER, — 6,13 BERZELIUS.

Verbindundungen des Kohlenstoffs.

Kohlenstoff und Sauerstoff.

Der Kohlenstoff hat eine der gröfsten Affinitäten zum Sauerstoff.

A. Kohlenoxyd. CO.

Kohlenoxydgas, gasförmiges Kohlenoxyd, kohligsaures Gas, Gas oxyde de carbone; fälschlich: *oxydirtes Kohlenwasserstoffgas, Gas hydrogène oxycarburé.*

Findet sich neben kohlensaurem Gas im Darmcanal des aufgeblähten Hornviehs. PFLÜGER (*Kastn. Arch.* 9, 98).

Bildung. 1. Wenn Körper, welche den Sauerstoff mit einer gewissen Kraft halten, mit Kohle oder Reifsblei geglüht werden. — Wasserdampf, durch gut ausgeglühte Holzkohle geleitet, welche in einer Porcellanröhre glüht (*App.* 42), zerfällt in Wasserstoff-, Kohlenoxyd- und kohlensaures Gas. CLEMENT u. DESORMES (*Gilb.* 9, 423). 100 Maafs des erhaltenen Gasgemenges halten 56,21 Wasserstoffgas, 28,96 Kohlenoxydgas, 14,63 kohlensaures Gas und 0,19 Sumpfgas, also gerade 2 At. Kohlenoxyd auf 1 At Kohlensäure, was jedoch vielleicht zufällig ist; bei Anwendung gewöhnlicher, nicht zuvor ausgeglühter Kohle hält das Gemenge 7,55 Maafs Sumpfgas, welches sich auch beim Glühen der Kohle für sich entwickelt. BUNSEN (*Pogg.* 46, 207) *). Wirkt viel Wasserdampf auf wenig Kohle, so entsteht neben Wasserstoffgas vorzugsweise kohlensaures, wenig Kohlenoxyd-Gas. GM. **). — Alle Metalloxyde, welche ihren Sauerstoff an die

*) BUNSEN sagt, es sei bisher allgemein die Meinung verbreitet gewesen, und in die Lehrbücher übergegangen, dass sich beim Einwirken von Wasserdampf auf glühende Kohlen Sumpfgas bilde. Aber CLEMENT u. DESORMES haben schon vor 41 Jahren den Vorgang richtig angegeben, und Ausg. 2 und 3 des vorliegenden Handbuchs erwähnen nichts von Sumpfgas.

**) Man findet häufig die irrige Ansicht aufgestellt, die durch Verbrennung von Kohle zu erhaltende Hitze lasse sich durch Hinzubringen von Wasser vermehren. Man übersieht hierbei, dass, als sich der Sauerstoff mit dem Wasserstoff zu Wasser verband, eine Wärmemenge entwickelt wurde, welche, da das Wasser durch die Kohle zersetzt wird, in Abzug zu bringen ist. Man muss gleich viel Wärme erhalten, es entstehe aus Kohle und Sauerstoff Kohlensäure, oder es entstehe aus Kohle, Sauerstoff und Wasser Kohlensäure und Wasser; nur wird in letzterem Falle durch die Dampfbildung des Wassers mehr Wärme latent. Durch den Wasserzutritt wird das Glühfeuer vermindert und dagegen mehr flammendes Feuer erzeugt, wegen der Bildung von Kohlenoxyd- und Wasserstoff-Gas.

Kohle nur bei stärkerer Glühhitze abtreten, wie Zinkoxyd, Eisenoxydoxydul, Manganoxydul liefern entweder bloſs Kohlenoxydgas, oder ein Gemenge desselben mit kohlensaurem Gas. — Das Gichtgas der Hoheisenöfen hält 25 bis 32, das der Kupferschieferöfen 13 bis 19 Procent Kohlenoxydgas. BUNSEN (*Pogg.* 46, 193; 50, 81). — 2. Wenn die freie, oder an ein Alkali gebundene Kohlensäure in der Glühhitze mit Kohle oder mit Eisen zusammenkommt, wo sie an diese Materien ihr zweites Atom Sauerstoff, sofern dieses loser gebunden ist, abtritt (*Schema* 14). — 3. Bei der trocknen Destillation vieler organischer Verbindungen. — 4. Bei der Zersetzung von Kleesäure oder Ameisensäure durch Vitriolöl.

Darstellung. 1. In einem, mit einer Glasröhre versehenen Flintenlauf (*App.* 37) wird geglüht: Eisen-, Zink-, Blei- oder Kupfer-Oxyd mit geglühter Kohle oder Reiſsblei; — oder kohlensaures Kali, Natron, kohlensaurer Baryt, Strontian, Kalk mit geglühter Kohle, Reiſsblei, oder Eisenfeile; — oder man leitet kohlensaures Gas mehrmals über, in einem Flintenlaufe glühende, zuvor ausgeglühte Kohle, oder über Eisenfeile. — Das häufig beigemengte kohlensaure Gas entzieht man durch Schütteln mit Kalkmilch oder Kalilauge. — 2. Man erhitzt Kleesäure, oder ein kleesaures oder ameisensaures Salz mit Vitriolöl und beseitigt die beigemengte Kohlensäure. — DÖBEREINER erwärmt Kleesäure mit Vitriolöl und entzieht das kohlensaure Gas durch Kali oder Kalk. — DUMAS (*Ann. Chim. Phys* 33, 110) erhitzt Sauerkleesalz mit 6 Th. Vitriolöl, und leitet das Gasgemenge durch wässriges Kali. — MITCHELL (*Sill. am. J.* 25, 344) erhitzt 1 Th. krystallisirtes kleesaures Ammoniak mit 1/8 bis 1/4 Th. Vitriolöl; hierbei entwickelt sich von Anfang bis zu Ende reines Kohlensäure-freies Kohlenoxydgas. Nach GALE (*Phil. Mag. J.* 6, 232) erhält man jedoch auch hierbei Kohlenoxydgas mit einem gleichen Maaſs Kohlensäure gemengt.

Eigenschaften. Farbloses Gas. Lichtbrechende Kraft und spec. Gewicht (S. 98 u. 248). — Brennbar; unterhält nicht das Verbrennen brennbarer Körper; geschmacklos, von schwachem eigenthümlichen Geruch; kleine Thiere sterben darin augenblicklich; eingeathmet, erregt es sogleich Schwindel und Anwandlung von Ohnmacht, CLEMENT u. DESORMES, selbst mit 1/4 Luft gemengt, H. DAVY; viel giftiger als Kohlensäure.

				Maaſs.	Spec. Gew.
C	— 6	— 42,86	Kohlenstoffdampf? *)	1,0	0,4160
O	— 8	— 57,14	Sauerstoffgas	0,5	0,5546
CO	— 14	— 100,00	Kohlenoxydgas	1,0	0,9706

(CO = 76,44 + 100 = 176,44. BERZELIUS).

Zersetzungen. Erhitztes Kalium oder Natrium zersetzen das Gas, ersteres mit Entzündung, zu Kalium- oder Natriumoxyd und Kohle. GAY-LUSSAC u. THÉNARD (*Recherch.* 1, 266).

---

*) Vgl. (S. 55, in der Mitte).

Unter gewissen Umständen scheint das Kalium das Kohlenoxyd als solches zu verschlucken. s. *Krokonsäure.* — Hindurchschlagen elektrischer Funken und Hindurchleiten durch eine glühende Röhre bewirkt keine Zersetzung des Kohlenoxyds.

Verbindungen. Das Wasser absorbirt nach DAVY $^1/_{50}$, nach DALTON $^1/_{27}$, nach SAUSSURE $^1/_{16}$ Maafs Kohlenoxydgas.

Ferner zeigt sich das Kohlenoxydgas auch mit Chlor verbindbar.

B. *Kohlensäure.* CO^2.

Luftsäure (BERGMAN), *Kreidesäure* (KEIR), *Acide carbonique*, *Acide mephitique* (G. MORVEAU), *Acidum carbonicum;* und in gasförmigem Zustande: *kohlensaures Gas*, *fixe Luft* (BLACK), *mephitische Luft*, *Gas acide carbonique*, *Gas carbonicum*, *Gas sylvestre*, *Spiritus sylvestris.*

Vorkommen. Strömt an einigen Orten als Gas aus der Erde (Grotta del cane, Pyrmont, Brohl, hier nach G. BISCHOF, *Schw.* 56, 129, in 24 Stunden 600 ℔). Findet sich in der Luft zu ungefähr 0,0005 Maafs; in gröfserer Menge in Kellern, Gruben (*böser Schwaden*), in allen Wässern, am meisten im Sauer- und Stahlwasser; in Verbindung mit Ammoniak, Kali, Natron, Baryt, Strontian, Kalk, Bittererde, Manganoxydul, Zinkoxyd, Bleioxyd, Eisenoxydul und Kupferoxyd; endlich in einigen organischen Flüssigkeiten.

Bildung. 1. Beim Verbrennen kohlenstoffhaltiger Körper in Luft oder Sauerstoffgas. — a. Der Diamant verbrennt in Sauerstoffgas bei starker Rothglühhitze, nach DUMAS u. STAS leichter als Graphit, mit glänzendem rothen Lichte, und heftiger, nach H. DAVY bis zum Schmelzen von Platin gehender, Feuerentwicklung, und verzehrt sich fast gänzlich, auch wenn die Erhitzung von aufsen nicht mehr statt findet; die unverbrannten Reste erscheinen undurchsichtig, weifs. Nur GUYTON-MORVEAU wollte früherhin eine Schwärzung wahrgenommen haben. — b. Das Reifsblei erfordert ebenfalls eine sehr hohe Temperatur, verbrennt sehr langsam, und hört gleich dem Diamant bei aufgehobener Erhitzung von aufsen in der Luft zu brennen auf. — c. Bei organischen Substanzen, besonders der Kohle, ist nur dunkle Glühhitze zur Einleitung des Verbrennungsprocesses erforderlich, der sich in der Luft dann meistens selbst fortsetzt. Das Verbrennen der Kohle im Sauerstoffgas ist glänzend und von lebhaftem Funkensprühen begleitet. — Bei mehreren chemischen Processen in den organischen Körpern verbindet sich der Kohlenstoff, theils mit dem in ihm enthaltenen Sauerstoff, theils mit dem der Luft, schon bei gewöhnlicher, oder wenig erhöhter Temperatur zu Kohlensäure, wie bei der Gährung, Fäulung und beim Athmen. — Beim Verbrennen des Diamants und reinen Graphits bleibt das Volum des Gases unverändert; das verzehrte Sauerstoffgas ist durch ein gleiches Maafs kohlensaures Gas ersetzt; Kohle vermindert etwas das Volum im Verhältniss der Menge von Wasserstoff, die sie enthält, erzeugt aber nach Abzug des erzeugten Wassers nicht weniger Kohlensäure, als der Diamant. — Nach v. WREDE's Erfahrung (S. 229, oben) muss unter gewöhnlichem Luft-

druck das Volum des erzeugten kohlensauren Gases etwas weniger betragen, als das des verzehrten Sauerstoffgases; aber unter einem Drucke von $\frac{1}{5}$ Atmosphäre müssen beide genau gleich sein.

2. Beim Zusammenbringen kohlenstoffhaltiger Körper mit verschiedenen losern Verbindungen des Sauerstoffs bei gewöhnlicher oder höherer Temperatur. — So bildet sich Kohlensäure beim Kochen der Kohle mit Schwefelsäure, Salpetersäure u. s. w., beim Glühen von Kohle, Diamant oder Reifsblei mit Wasserdampf, mit salpetersauren, chlorsauren und iodsauren Salzen, mit Quecksilberoxyd, Braunstein und mehreren andern Metalloxyden.

3. Beim Verbrennen des Kohlenoxyds. 2 Maafs Kohlenoxydgas verbinden sich mit 1 M. Sauerstoffgas zu 2 M. kohlensaurem Gas. Gay-Lussac. Die Verbindung wird durch Glühhitze, elektrische Funken oder Platin u. s. w. eingeleitet, und ist theils eine rasche, theils eine langsame. Sind beide Gasarten gemengt, so geschieht die Entzündung mit schwacher Detonation und bläulicher Flamme; beim allmaligem Verbrennen zeigt das Gas eine blasse blaue leckende, wenn es jedoch schon zuvor glühte, eine gelbe Flamme.

Das Kohlenoxydgas wird schon durch rothglühende Kohle oder durch rothglühenden Eisendrath entzündet, H. Davy. — Das Kohlenoxyd muss wenigstens $\frac{1}{6}$, und das Sauerstoffgas wenigstens $\frac{1}{15}$ des Ganzen betragen, wenn die Entzündung durch den el. Funken erfolgen soll. — An erhitztem spiralförmigen Platindrath fährt ein Gemenge von Kohlenoxyd und Luft zu verbrennen fort. H. Davy. — Gewöhnliches Platinblech wirkt erst bei 300° auf ein Gemenge von Kohlenoxyd- und Sauerstoff-Gas. Dulong u. Thénard. — Nach Faraday präparirtes Platinblech (S. 501) verdichtet von einem Gemenge aus 2 C.Zoll Kohlenoxyd- und 1 C.Zoll Sauerstoff-Gas in 3 Tagen $\frac{1}{2}$ C.Zoll; das sich bildende kohlensaure Gas schwächt die Wirkung, daher erfolgt die Verdichtung schneller, wenn sich das Gemenge über wässrigem Kali befindet, welches die gebildete Kohlensäure aufnimmt. W. Ch. Henry. — Platinschwamm bewirkt im Gemenge von 2 Maafs Kohlenoxyd- und 1 M. Sauerstoff-Gas nach Döbereiner und W. Henry erst in der Wärme, nach Letzterem bei 150°, die langsame Verbrennung; nach Dulong u. Thénard, so wie nach W. Ch. Henry schon bei gewöhnlicher Temperatur. Nach Letzterem wirkt der Schwamm rascher, als das präparirte Blech, und besonders rasch bei Gegenwart von Kali, wo in 2 St. $\frac{2}{3}$ des Gemenges verdichtet werden. — Die Platinpapierasche (S. 504) wirkt schon bei gewöhnlicher Temperatur; soll sie im Gasgemenge erglühen, so muss sie nach Pleischl auf 30°, nach Delarive u. Marcet auf 80° erwärmt sein. — Liebig's Platinmohr erglüht sogleich in einem Gemenge von Kohlenoxyd- und Sauerstoff-Gas, bis zur Entflammung; auch in reinem Kohlenoxydgas erglüht er und erzeugt Kohlensäure, weil er bereits Sauerstoff absorbirt enthält. W. Henry, W. Ch. Henry. — Palladium-Papierasche wirkt auf das Gasgemenge bei gewöhnlicher Temperatur, und erglüht, bis zu 120° erwärmt. Pleischl, Delarive u. Marcet. — Iridmohr, nicht der Iridschwamm, entzündet das Kohlenoxydgas. Döbereiner. — Goldblech wirkt erst bei 300°. Dulong u. Thénard. — Lässt man auf ein Gemenge von 2 Maafs Wasserstoff-, 2 Kohlenoxyd- und 1 Sauerstoff-Gas Platinschwamm bei 171° wirken, bis keine Verdichtung mehr erfolgt, so verhält sich die Menge des Sauerstoffs, die sich mit dem Wasserstoff verbunden hat, zu der, welche mit dem Kohlenoxyd Kohlensäure erzeugt hat, = 1 : 4; — erhitzt man ein solches Gemenge ohne Platinschwamm in einer Glasröhre bis zu ihrem Erweichen, so erfolgt langsame Verbrennung und das Verhältniss ist = 3 : 2; — entzündet man drittens ein solches Gemenge durch den

el. Funken, so ist das Verhältniss, nach welchem sich der Sauerstoff mit Wasserstoff und Kohlenoxyd verbindet, = 3 : 1. Also tritt bei höherer Temperatur der Sauerstoff vorzugsweise an den Wasserstoff, bei niedrerer an das Kohlenoxyd. W. HENRY.

Darstellung. 1. *Im tropfbaren Zustande:* a. Im Kleinen, nach FARADAY: (S. 254 unten). Man muss das Vitriolöl sehr langsam auf das kohlensaure Ammoniak wirken lassen, sonst platzt die Röhre wegen der zu starken Wärmeentwicklung. NIEMANN. — b. Im Grofsen: In einem gusseisernen Cylinder, 49 Centimeter lang, 27 weit, ungefähr 6 Liter fassend, mit Wandungen von 5 Centimeter Dicke, durch 6 Rippen verstärkt, in der Mitte der Länge mit 2 Zapfen versehen, auf welchen er senkrecht ruht und hin und her bewegt wird, um den Inhalt zu mengen, entwickelt man aus 1800 Gramm zweifach kohlensaurem Natron, 4 Liter Wasser von 35° und 1000 Gramm Vitriolöl Kohlensäure, und lässt diese, nachdem die vollständige Zersetzung erfolgt ist, mittelst einer mit Hahn versehenen Röhre in einen gleichen, horizontal liegenden Cylinder treten, in welchem sie sich gröfstentheils sammelt und verdichtet, da sich der erste Cylinder durch die Wirkung der Schwefelsäure auf das Wasser und kohlensaure Natron erhitzt. Nach 1 Minute hebt man mittelst Schliefsung des Hahns die Verbindung beider Cylinder auf, und erneuert in ersterem den Inhalt, und so noch einmal, so dass der horizontale Cylinder wenigstens 3 Ladungen erhält, und sich einem grofsen Theile nach mit tropfbarer Kohlensäure füllt. Bei 7 Ladungen erhält man 4 Liter tropfbare Kohlensäure. THILORIER. (*Ann. Pharm.* 30, 122). — Das Platzen des ersten Cylinders während des Hin- und Her-Schaukelns bei der zweiten Ladung tödtete O. HERVY (*J. Chim. med.* 17, 61). — MITCHELL verfährt auf ähnliche Weise, wie THILORIER. — BRUNEL (*J. Pharm.* 12, 301) empfiehlt Compression des Gases mittelst einer Pumpe.

2. *Im festen Zustande:* Man lässt aus dem zweiten Cylinder des Thilorier'schen Apparats die Kohlensäure mittelst einer Röhre in eine aus 2 Hälften bestehende durchlöcherte kugelförmige Blechbüchse treten. Schliefst man den Hahn nach 5 Secunden, so findet sich in der Büchse ein Taubeneigrofser Schneeball von fester Kohlensäure. THILORIER. — Lässt man 1 Unze tropfbare Kohlensäure durch Oeffnen des Gefäfses in Gasform entweichen, so bleibt 1 Drachme feste Kohlensäure vom Ansehen der Magnesia alba zurück. MITCHELL.

3. *Im gasförmigen Zustande:* Kreide wird in einer Gasentwicklungsflasche mit kalter verdünnter Schwefelsäure (*App.* 41) oder Salzsäure übergossen; diese Säuren verbinden sich mit dem Kalk und setzen die Kohlensäure in Freiheit (*Schema* 12). — Um das Gas von mechanisch mit fortgerissener Flüssigkeit zu befreien, kann man es durch Wasser leiten, welches sich in der Flasche b (*App.* 43) befindet. — MOHR (*Ann. Pharm.* 29, 268) bringt Kreidestücke auf eine Glas- oder Kupfer-Scheibe c (*App.* 44), die sich im untern Theile einer Glasflasche b mit abgesprengtem Boden

an einem Drathe d aufgehängt befindet, senkt diese Flasche in ein mit verdünnter Salzsäure gefülltes Gefäfs a, und versieht die obere Oeffnung der Flasche mit Stöpsel, Hahn und Gasentwicklungsrohr e. So oft man oben Gas herauslässt, dringt die Säure in die Flasche, und entwickelt in Berührung mit den Kreidestücken frisches Gas. Das Gas wird über Wasser oder Quecksilber aufgefangen. — In Fällen, in welchen die Beimengung von Stickgas nicht nachtheilig ist, kann man Luft über glühende Kohlen leiten.

Eigenschaften. Die feste Kohlensäure erscheint als eine weifse, flockige, dem Schnee ähnliche Masse, gleich diesem zusammendrückbar. Ein Weingeistthermometer sinkt in ihr auf — 87°; befände sich die ganze Weingeistsäule darin, so würde die Kälte gegen — 93° betragen. An der freien Luft verschwindet die Säure in einigen Minuten ohne alle Explosion und lässt oft etwas aus der Luft durch die Kälte niedergeschlagenes Wasser. Auf einer glatten Fläche mit dem Finger berührt, gleitet sie schnell fort, wie von einem Gase getragen. THILORIER. Der Gefrierpunct der Kohlensäure liegt bei — 65°. Ein Stück feste Kohlensäure, an die Haut eines Thieres gedrückt, hebt durch Erkältung daselbst die Circulation auf, macht einen weifsen Flecken, in 15 Secunden eine Blase, und wenn man jetzt die Kohlensäure hinwegnimmt, in 2 Minuten eine weifse Vertiefung mit aufgeworfenem Rande, dann Vereiterung und Heilung mit Narbe. Die Kälte wirkt daher dem Feuer ähnlich, doch mit weniger Schmerz. MITCHELL (*Ann. Pharm.* 37, 354).

Die tropfbare Kohlensäure ist wasserhell, und bricht das Licht viel schwächer als Wasser. H. DAVY u. FARADAY. — Sie ist äufserst dünnflüssig und bricht das Licht fast so stark wie Wasser. NIEMANN (*Br. Arch.* 36, 190). — Ihr spec. Gew. beträgt bei — 20° : 0,90, bei 0° : 0,83, bei + 30° : 0,60 THILORIER.

Ausdehnung in der Wärme: (S. 207); Vergasung der Kohlensäure und Kälteerzeugung dabei: (S. 230, 241, 243 u. 244); Elasticität des gesättigten Gases: (S. 232). Das kohlensaure Gas, welches sich in einem verschlossenen Gefäfse über tropfbarer Kohlensäure befindet, hält bei 0° $^1/_{12}$ und bei 30° $^1/_5$ seines Volums an tropfbarer Kohlensäure, das Volum derselben bei 0° genommen. THILORIER. — Die aus kohlensaurem Ammoniak durch Schwefelsäure erhaltene tropfbare Kohlensäure zeigt eine um so gröfsere Spannung, mit je weniger Wasser die Schwefelsäure verdünnt war, wohl weil durch Beimischung von Wasser zur Kohlensäure ihr Siedpunct erhöht wird. So beträgt ihre Spannung bei 12,5° 58 Atmosphären, wenn sie mit Schwefelsäure von 1,840 spec. Gew. dargestellt wurde, 50 Atm. bei 1,7 spec. Gew., 49 bei 1,5, 46 bei 1,3 und 44 Atm. bei 1,1 spec. Gew. NIEMANN (*Ann. Pharm.* 1, 35).

Unter gewöhnlichem Luftdruck erscheint die Kohlensäure als farbloses Gas. Lichtbrechende Kraft und spec. Gew.: (S. 98 u. 248). Es ist nicht brennbar und unterhält nicht das Verbrennen der meisten Körper. Die schwache Röthung, die es der Lackmustinctur ertheilt, verschwindet an der Luft, wegen Verflüchtigung der Säure. Es trübt

Baryt-, Strontian- und Kalk-Wasser, durch die man es leitet. Es riecht schwach stechend, bewirkt für sich und auch mit einer ziemlich grofsen Menge Luft vermengt beim Einathmen Asphyxie und Tod.

Berechnung.			DUMAS. u. STAS.	LAVOISIER.	CLEM. u. DESORM.	TH. SAUSSURE.	THEN-NANT.	ALLEN u. PEP.
C	6	27,27	27,27	24 bis 28	27 bis 29	27,04 bis 27,38	28	28,6
2 O	16	72,73	72,73	76 — 72	73 — 71	72,96 — 72,62	72	71,4
CO^2	22	100,00	100,00	100 — 100	100 — 100	100,00 — 100,00	100	100,0

	Maafs	spec. Gew.	oder:	Maafs	spec. G.
Kohlenstoffdampf?	1	0,4160	Kohlenoxydgas	1,0	0,9706
Sauerstoffgas	1	1,1092	Sauerstoffgas	0,5	0,5546
Kohlensaures Gas	1	1,5252	Kohlensaures Gas	1,0	1,5252

(CO^2 = 76,44 + 2 . 100 = 276,44. BERZELIUS.)

Zersetzungen. 1. Durch fortgesetztes Durchschlagen elektrischer Funken in Kohlenoxydgas und freies Sauerstoffgas. W. HENRY, DALTON. Es kann immer nur ein kleiner Theil des Gases auf diese Weise zersetzt werden, weil der elektrische Funken auch wieder die Entzündung des Kohlenoxyds veranlasst. — Im Kreise der Volta'schen Säule wird die tropfbare Säure nicht zersetzt. NIEMANN.

2. In Kohlenoxydgas und gebundenen Sauerstoff beim Durchschlagen elektrischer Funken, wenn Wasserstoffgas, Quecksilber und andere Metalle zugegen sind, SAUSSURE (*Gilb.* 13, 129 u. 134); — beim Glühen mit Wasserstoffgas, Kohle, Eisen oder Zink (S. 541)

3. Sämmtlichen Sauerstoff entziehen, unter Abscheidung der Kohle, erhitztes Kalium (*Schem.* 21) oder Natrium, wobei ersteres erglüht, und beide zu kohlensauren Oxyden werden, H. DAVY und GAY-LUSSAC u. THÉNARD; ferner Phosphor (*Schem.* 20), SMITHSON TENNANT (*Crell Ann.* 1793, 1, 158) oder Boron, GAY-LUSSAC und THÉNARD, wenn diese 2 Materien in der Glühhitze mit der an ein feuerfestes Alkali gebundenen Kohlensäure zusammentreffen. (vgl. S. 121). — Tropfbare Kohlensäure wird schon in der Kalte durch Kalium unter Aufbrausen zersetzt, nicht durch Zink, Blei, Eisen, Kupfer, THILORIER; nicht durch Phosphor in der Wärme, NIEMANN.

Verbindungen. a. Mit Wasser. Die tropfbare Säure mischt sich nicht mit Wasser, sondern lagert sich nach dem Schütteln über dasselbe. THILORIER, MITCHELL. *Wässrige, liquide Kohlensäure.* 1 Maafs Wasser nimmt bei gewöhnlicher Temperatur 1 Maafs kohlensaures Gas in sich, und erlangt dadurch ein spec. Gewicht von 1,0018; bei verstärktem Drucke und niederer Temperatur nimmt es dem Gewicht nach 2 bis 3mal so viel auf. *Sauerwasser.* — Die wässrige Kohlensäure schmeckt stechend und schwach säuerlich. Durch Erhitzen, Luftpumpe, Aussetzen an die Luft und durch Gefrieren entweicht die Kohlensäure. vgl. (S. 521).

b. Die Kohlensäure vereinigt sich mit den meisten salzfähigen Basen, mit denen sie die *kohlensauren Salze, Carbonates*, bildet. Die Affinität der Kohlensäure zu den Basen ist eine der geringsten; wegen ihrer schwachsauren Natur hebt sie bei gleichen Atomen nicht die Alkalinität des Ammoniaks, Kali's und Natron's auf (S. 464). Wegen ihrer geringen Affinität vermag auch eine höhere Temperatur die Kohlensäure von sämmtlichen salzfähigen Basen in Gasform abzuscheiden, mit Ausnahme des Ammoniaks, Kali's, Natrons und Lithons; aus demselben Grunde zersetzen die meisten übrigen Säuren die kohlensauren Salze, indem sie die Kohlensäure als Gas, unter Aufbrausen, mit dem ihr eigenen Geruche entwickeln. — Alle basisch- und normalkohlensaure Salze sind in Wasser unauflöslich, ausgenommen das kohlensaure Ammoniak, Kali, Natron und Lithon; dagegen lösen sich alle saure kohlensaure Salze im Wasser auf, bestehen zum Theil nur durch seine Vermittlung. Die auflöslichen kohlensauren Salze, so wie die freie Kohlensäure, geben sich daher durch den weifsen, in Salzsäure löslichen Niederschlag zu erkennen, den sie mit Kalk-, Strontian- und Baryt-Wasser hervorbringen. — Barytwasser trübt sich noch ein wenig mit einer Lösung von kohlensaurem Natron, welche 1 Th. Kohlensäure auf 40000 bis 80000 Th. Wasser hält; bei Kalkwasser darf die Wassermenge höchstens 20000 betragen. LASSAIGNE (*J. Chim. med.* 8,523).

c. Das kohlensaure Gas wird von Weingeist und andern organischen Flüssigkeiten verschluckt *).

Fernere Verbindungen des Kohlenstoffs.

A. Mit Phosphor? — B. Mit Schwefel. — C. Mit einigen Metallen, besonders Eisen, zu *Kohlenstoffmetallen.* — D. In allen organischen Verbindungen.

VIERTES CAPITEL.

BORON.

HOMBERG. Boraxsäure. *Crell. chem. Archiv* 2, 265.
GEOFFROY. Boraxsäure. *Crell n. chem. Archiv* 3, 217.

---

*) Die Verbindungen des Kohlenstoffes mit dem Wasserstoff s. bei den organischen Verbindungen.

GAY-LUSSAC u. THÉNARD. Zerlegung der Boraxsäure. *Recherch.* 1, 276; auch *Gilb.* 30, 363.
H. DAVY. Zersetzung der Boraxsäure. *Schw* 2, 48; *Gilb.* 35, 440.
BERZELIUS. Boraxsäure. *Schw.* 23, 160. — Boron und Boraxsäure. *Pogg.* 2, 113. — Boraxsäure. *Pogg.* 34, 560.
L. GMELIN. Boraxsäure. *Schw.* 15, 245.
SOUBEIRAN. Boraxsäure. *J. Pharm.* 11, 29 u. 558; auch *N. Tr.* 11, 1, 191; auch *Mag. Pharm.* 11, 13.
TÜNNERMANN. Boraxsäure. *Kastn. Arch.* 20, 1.

Boracium, Bora, Bor, Bore.

Geschichte. HOMBERG entdeckte 1702 im Borax die Boraxsäure; 1808 zerlegten GAY-LUSSAC u. THÉNARD und gleich darauf H. DAVY diese Säure in Sauerstoff und das bis dahin unbekannte Boron.

Vorkommen. Nebst dem Brom, Iod und Selen unter allen nicht metallischen Elementen das in der geringsten Menge vorkommende; findet sich immer nur als Boraxsäure.

Darstellung. 1. Pulverisirte verglaste Boraxsäure, mit gleichviel zerschnittenem Kalium gemengt, wird in einer, mit einer pneumatischen Röhre verbundenen Röhre von Eisen, Kupfer, Platin oder Glas einige Minuten lang rothgeglüht. Die Masse wird mit sehr verdünnter Salzsäure ausgekocht, mit Wasser ausgewaschen und bei gelinder Wärme getrocknet. GAY-LUSSAC u. THÉNARD. — Hierbei erfolgt, da die Boraxsäure meistens nicht ganz wasserfrei ist, Verpuffen und Umherspritzen. Im Verhältniss, als das Kalisalz durchs Wasser entzogen wird, mengt sich das Boron in so fein vertheiltem Zustande dem Wasser bei, dass es mit durchs Filter geht, und, nach Entfernung des meisten Salzes, löst es sich sogar ein wenig in Wasser mit gelber Farbe auf. Zusatz von Säuren oder Salzen zum Wasser hindert die feine Vertheilung und Auflösung des Borons. Man süſst es daher mit Wasser aus, das Salmiak gelöst enthält, und nimmt diesen zuletzt durch Weingeist hinweg. Das so erhaltene Boron ist ziemlich frei von Silicium. BERZELIUS. — Befreit man die Boraxsäure durch Schmelzen im Platintiegel *möglichst vom Wasser,* pulvert sie nur *gröblich*, und wendet man die doppelte Menge klein geschnittenes Kalium an, welches von der weiſsen, *Hydrat haltenden, Cruste frei* ist, so entsteht bei allmäligem Erhitzen des Gemenges in einer Glasröhre über der Weingeistlampe bis zum 10 Minuten-langen Rothglühen keine Explosion, sondern ganz ruhige Zersetzung, und nach dem Auskochen mit Salzsäurehaltendem Wasser, wobei sich kein Wasserstoffgas entwickelt, und Waschen mit Wasser auf dem Filter erhält man das Boron. R. D. THOMSON (*Phil. Mag. J.* 10, 419).

2. Man leitet Fluorborongas zuerst durch eine mit krystallisirter Boraxsäure, dann durch eine mit Bleihyperoxyd gefüllte Röhre, um es von Fluorsilicium und schwefliger Säure zu befreien, dann über erhitztes Kalium, welches, wenn die zuerst gebildete schwarze Rinde gesprungen ist, mit röthlicher Flamme zu einem Gemenge von Boron und Fluorkalium verbrennt. Letzteres wird durch Auswaschen mit Wasser, welches schwierig statt findet, entfernt. —

Das so erhaltene Boron hält 0,4 Silicium, welches beim Auflösen in Salpetersäure zurückbleibt; aufserdem hat die Auflösung eine gelbe Farbe von, dem Kalium beigemengt gewesener, Kohle herrührend. BERZELIUS.

3. Man bringt Fluor-Boronkalium, durch fast zum Glühen gehendes Erhitzen getrocknet, dann gepulvert, mit gleichviel Kalium in ein eisernes oder gläsernes (wobei sich jedoch aus dem Glase etwas Silicium reduciren kann) unten verschlossenes Rohr; erwärmt dieses zuerst bis zum Schmelzen des Kaliums, und arbeitet die Masse zur gleichförmigen Mengung mit einem Stahldrathe durch einander; erhitzt es dann bis zum Glühen, wobei ohne Verpuffung das Fluor vom Boron an das Kalium übertritt. Man befreit die Masse durch wiederholtes Auskochen mit Salmiak-haltendem Wasser vom Fluorkalium und vom unzersetzten, sehr schwer löslichen, Fluor-Boronkalium (je gröfser der Ueberschuss von Kalium, desto weniger bleibt hiervon übrig; bei Zersetzung des Fluor-Boronnatriums durch Natrium würde die Gegenwart eines so schwer löslichen Salzes wegfallen); glüht hierauf das Boron in Wasserstoffgas, wobei es Wasser und Flussboraxsäure entwickelt und seine Fähigkeit verliert, sich in Wasser zu vertheilen und zu lösen; wäscht es wiederholt mit Wasser aus, und trocknet es im luftleeren Raume. — Dieses Boron ist ziemlich rein, gibt jedoch beim Verbrennen in Sauerstoffgas kleine Mengen von Wasser und von Kohlensäure. BERZELIUS.

4. Man zersetzt das Hydrat des Chlorborons in der Rothglühhitze durch Wasserstoffgas. DUMAS (*Ann. Chim. Phys.* 31, 376).

DÖBEREINER's Methode (*Schw.* 16, 116), durch 2stündiges Weifsglühen von 109,5 geglühtem Borax mit 11,4 Kienrufs in einem Flintenlauf, wobei sich viel Kohlenoxydgas entwickle, und Ausziehen der geschmolzenen Masse mit kochendem Wasser und zuletzt mit Salzsäure kohlenhaltiges Boron darzustellen, ist weder PLEISCHL, noch mir gelungen.

Eigenschaften. Dunkelgrünlichbraun, undurchsichtig, zerreiblich, Glas nicht ritzend. Bei abgehaltenem Luftzutritt der Weifsglühhitze ausgesetzt, sinkt es nachher schnell in Vitriolöl zu Boden. Es lässt sich in der heftigsten Weifsglühhitze weder schmelzen noch verdampfen; leitet nicht die Elektricität. Geruch- und geschmacklos. GAY-LUSSAC u. THÉNARD.

Verbindungen des Borons.

Boron und Wasser.

Wässriges Boron. — Das frisch bereitete, nicht geglühte Boron löst sich in reinem Wasser mit grünlichgelber Farbe. Säuren und Salze scheiden das Boron aus der Lösung ab. Wird sie in einer Glasschale abgedampft, so

bleibt ein am Rande grünlichgelber Ueberzug, welcher sich leicht ablöst, und nur noch zum Theil in frischem Wasser löslich zeigt. BERZELIUS.

Boron und Sauerstoff.

Boraxsäure. BO^3.

Boronsäure, *Borsäure*, *Sedativsalz*, *narkotisches Vitriolsalz*, *Acide boracique*, *Acide borique*, *Acidum boracis*, *Sal sedativum Hombergii*, *Sal narcoticum* vitrioli. — Findet sich frei in Wasser gelöst in den *Laguni* im Toscanischen, kleinen heifsen Seen, in welche aus dem vulkanischen Boden Dämpfe aufsteigen, und krystallisirt an ihrem Rande als *Sassolin;* mit Salzbasen verbunden im Tinkal, Boracit, Hydroboracit, Datolith und Botryolith und in kleinen Mengen im Schörl und Apyrit, im Axinit und im Rhodizit.

Bildung. Das Boron hat unter den nicht metallischen einfachen Stoffen nebst dem Kohlenstoff die gröfste Affinität gegen den Sauerstoff. Es oxydirt sich in der Luft und im Sauerstoffgas nicht bei der gewöhnlichen Temperatur, sondern erst bei ungefähr 300°. In der Luft verbrennt es alsdann mit röthlichem, im Sauerstoffgas mit glänzendem Lichte, immer unter lebhaftem Funkensprühen (nach BERZELIUS zeigt sich auch eine grüne Flamme). Es sublimirt sich Boraxsäure und als Rückstand bleibt ein schwarzer, mit verglaster Boraxsäure überzogener Körper *), der durch wiederholtes Abwaschen und Entzünden ebenfalls in Boraxsäure verwandelt wird. GAY-LUSSAC u. THÉNARD.

Das Boron zersetzt in der Siedhitze nicht das Wasser; es zersetzt in der Hitze leicht das Vitriolöl, und schon in der Kälte die nur etwas concentrirte Salpetersäure, wobei es sich immer in Boraxsäure verwandelt. In der Glühhitze zersetzt es, zum Theil unter Feuerentwicklung, und, bei Salpeter, unter lebhafter Verpuffung, die an Alkalien gebundene Kohlensäure, schweflige Säure, Schwefelsäure, salpetrige Säure und Salpetersäure, so dass sich, unter Abscheidung von Kohle, Schwefel oder Stickgas, ein boraxsaures Alkali erzeugt; auch zersetzt es in der Glühhitze viele schwere Metalloxyde, und, wenn diese im Ueberschuss vorhanden sind, so verbindet sich ihr unzersetzter Theil mit der gebildeten Boraxsäure zu einem boraxsauren Salze. GAY-LUSSAC u. THÉNARD. Kalihydrat, mit Boron erhitzt,

---

*) Dieser Körper unterscheidet sich durch schwarze Farbe und durch die höhere Temperatur, welcher er zum Verbrennen bedarf, vom gewöhnlichen Boron. GAY-LUSSAC u. THÉNARD lassen es unentschieden, ob er Sauerstoff enthält oder nicht; nach H. DAVY ist er ein Suboxyd des Borons, welches 0,25 Sauerstoff halte; nach BERZELIUS ist es Boron, durch die höhere Temperatur nur mechanisch verändert.

verwandelt sich unter Entwicklung von Wasserstoffgas in boraxsaures Kali; aus wässrigem Chlorgold fällt das Boron Gold. BERZELIUS.

Darstellung. 1. Das Wasser der Laguni, in Bleipfannen durch die Hitze der aus dem Boden aufsteigenden Dämpfe verdunstet, liefert die im Grofsen bereitete *toscanische Boraxsäure.* BOWRING (*N. Ed. Phil. J.* 28, 85; auch *Ann. Pharm.* 34, 350), PAYEN (*Ann. Chim. Phys.* 76, 247), THOMSON (*Repert.* 68, 382). — Dieselbe hält 3,18 Proc. Ammoniak. ERDMANN (*J. pr. Chem.* 13, 72). Sie enthält nur 76,494 Proc. krystallisirte Boraxsäure und aufserdem 8,5 schwefelsaures Ammoniak und kleinere Mengen von freier Schwefelsäure, schwefelsaurem Kali, Natron, Kalk, Bittererde, Manganoxydul, Eisenoxyd und Alaunerde, von Salmiak und Kieselerde. WITTSTEIN (*Repert.* 72, 145).

2. Die Auflösung von 1 Th. Borax in 4 Th. kochendem Wasser wird mit 1/3 Th. Vitriolöl versetzt; beim Erkalten schiefst Boraxsäure an; durch ferneres Abdampfen und Erkälten der Flüssigkeit erhält man noch mehr. — Auch kann man die Flüssigkeit zur Trockne abdampfen und die Boraxsäure mit heifsem Weingeist ausziehen. MEISSNER (*N. Tr.* 1, 2, 460). — WACKENRODER (*N. Br. Arch.* 21, 313) zieht der Schwefelsäure die Salzsäure vor, weil sich erstere der ausgeschiedenen Boraxsäure fester anhängt. — Ehedem stellte man die Säure durch Sublimation dar, z. B. durch Erhitzen eines Gemenges von 16 Borax, 2 Wasser und 5 Vitriolöl in einer Retorte bis zum Glühen. Der gepulverte Rückstand wurde wiederholt mit Wasser befeuchtet und wieder geglüht. Die Ausbeute war viel geringer.

Die krystallisirte Säure wird durch nochmaliges Auflösen in heifsem Wasser und Krystallisiren vom anhängenden schwefelsauren Natron gereinigt, dann in einem hessischen oder Platin-Tiegel geschmolzen, bis sie ruhig fliefst, wobei sie Wasser, Schwefelsäure und die dem Borax anhängende fettige Substanz verliert, dann ausgegossen, und als *verglaste Boraxsaure* in wohlverstopften Gefäfsen aufbewahrt. *Nach* ROBIQUET (*Ann. Chim. Phys.* 17, 216) *soll sie in diesem Zustande noch 0,225 Wasser halten, welches sich erst beim Glühen mit Kupferoxyd entwickle.*

Eigenschaften. Farbloses, durchsichtiges, sehr hartes, sehr zusammenhaltendes und sprödes Glas; spec. Gew. bei 4° im luftleeren Raume 1,83. ROYER u. DUMAS. — Die Boraxsäure schmilzt in der Rothglühhitze, ist aber für sich vollkommen feuerbeständig, während sie, mit Wasser, wässrigen Säuren oder Weingeist verbunden, in Gesellschaft derselben zum Theil verdampft. — Die im Platintiegel geschmolzene Säure zerspringt von selbst beim Erkalten, und zeigt längs der Risse ein, selbst am Tage bemerkbares, lebhaftes Licht. DUMAS (*Ann. Chim. Phys.* 32, 335; auch *Pogg.* 7, 535). — Sie ist völlig geruchlos, ohne ätzende Kraft, schmeckt schwach bitterlich, nicht säuerlich, E. DAVY (*N. Ed. Phil. J.* 6, 131), und röthet sehr schwach Lackmus. Ihre Lösung in Weingeist und ihr Gemenge mit Schwefel (*Taschenb.* 1780, 88) brennt mit grüner Flamme.

			Berzelius.	Davy.		Gay-Luss. u. Thén. ungef.
Berechnung.						
B	10,8	31,04	31,1896	33 bis 36		67
3 O	24	68,96	68,8104	67 — 64		33
BO^3	34,8	100,00	100,0000	100	100	100

(BO^3 = 136,2 + 3 . 100 = 436,2. Berzelius.)

Früher nahm Berzelius das Atomgewicht des Borons noch einmal so grofs und in der Boraxsäure auf 1 At. Boron 6 At. Sauerstoff an; dadurch wurde auch das Atomgewicht der Boraxsäure doppelt so grofs, als es in obiger Tabelle, Berzelius's neuerer Annahme gemäfs, berechnet ist, nämlich 21,6 + 6 . 8 = 69,6. Nach der neuen Annahme halten die boraxsauren Salze 2mal so viel Atome Säure, als nach der alten. Legt man die neue Annahme zu Grunde, so ist das Atomgewicht der Boraxsäure (das des H = 1 gesetzt) nach den Versuchen von Payen (*J. Chim. med.* 4, 159) = 35,14, von Berzelius = 34,8, von Soubeiran = 32,8.

Zersetzungen. Kalium zersetzt sie in der Hitze mit, Natrium ohne Feuerentwicklung. Gay-Lussac u. Thénard. — Kohle zersetzt sie nicht in der Weifsglühhitze, auch nicht Phosphor, dessen Dämpfe durch rothglühenden boraxsauren Baryt geleitet werden. Gm. — Die Zersetzung, welche H. Davy im elektrischen Strome wahrzunehmen glaubte, erscheint nach den Versuchen von Faraday und Connell zweifelhaft.

Verbindungen. a. Mit Wasser:

α. Boraxsaurehydrat. — Man erhitzt die krystallisirte Säure beträchtlich über 100°, wobei sie die Hälfte ihres Wassers verliert. Berzelius.

	Berechnung.		Berzelius.
2 BO^3	69,6	72,05	71,88
3 HO	27	27,95	28,12
3HO,2BO^3	96,6	100,00	100,00

β. Krystallisirte Boraxsäure. — Schiefst beim Erkalten der heifsen wässrigen Auflösung in weifsen, schuppenartigen, schwach perlglänzenden, biegsamen, fettig anzufühlenden, 6seitigen Blättern an, die bei Verunreinigung mit Schwefelsäure oder fettiger Materie viel gröfser ausfallen. Xsystem 1 u. 1gliedrig (*Fig.* 129). y : v = 80° 30′, y : u = 84° 53′, y : z = 75° 30′, v : u = 118° 30′, v : z = 120° 45′, u : z = 120° 45′ (muss ein Druckfehler sein); vollkommen spaltbar nach y; häufig Zwillingskrystalle, wobei die Umdrehungsaxe parallel mit der Durchschnittslinie von u und v, und die Zusammensetzungsfläche parallel der Fläche z. Miller (*Pogg.* 23, 558). Spec. Gew. 1,479. Kirwan.

	Berechnung.		Davy	Payen	Berzel.	Pleischl	Thomson
BO^3	34,8	56,31	57	56,66	56	56 bis 55	55,5
3 HO	27	43,69	43	43,34	44	44 — 45	44,5
3 HO, BO^3	61,8	100,00	100	100,00	100	100 — 100	100,0

Die Krystalle halten ihr Wasser bei 100° zurück, verlieren bei einer höheren Temperatur, ohne zu schmelzen, die Hälfte, und in der Glühhitze unter starkem Aufschäumen

sämmtliches Wasser, wobei der Wasserdampf einen Theil der wasserhaltigen Boraxsäure mit verflüchtigt.

γ. *Wässrige Boraxsäure.* — 1 Theil krystallisirte Säure löst sich bei 19° in 25,66, bei 25° in 14,88, bei 37,5° in 12.66, bei 50° in 10,16, bei 62,5° in 6,12, bei 75° in 4,73, bei 87,5° in 3,55 und bei 100° in 2,97 Theilen Wasser. Brandes u. Firnhaber (*Br. Arch.* 7, 50). Spec. Gew. der bei 8° gesättigten Lösung 1,014. Anthon. Beim Abdampfen der Lösung verflüchtigt sich viel Boraxsäure.

b. Mit den salzfähigen Basen bildet die Boraxsäure die *boraxsauren Salze, Borates.* Ihre Affinität gegen die Salzbasen ist ein wenig gröfser, als die der Kohlensäure; aber in der Glühhitze treibt sie alle verflüchtigbare Säuren von ihnen aus. In den boraxsauren Salzen ist 1 At. Basis mit ⅔, 1, 1⅓, 1½, 2, 3, 4 oder 6 At. Säure verbunden. — Die boraxsauren Salze lassen sich meistens zu einem durchsichtigen Glase schmelzen, welches verschiedene Metalloxyde mit verschiedener Farbe aufnimmt; sie sind in der Glühhitze nicht durch Kohle oder Phosphor zersetzbar. Die meisten Säuren scheiden aus ihnen die Boraxsäure ab; erhitzt man sie daher mit Schwefelsäure und Weingeist, so verbrennt derselbe beim Anzünden mit grüner Flamme. Taucht man in das pulverige Gemenge eines boraxsauren Salzes mit gleich viel 2fach schwefelsaurem Kali einen glühenden Platindrath und bringt ihn in die Löthrohrflamme, so färbt sich diese grün. Turner, Erdmann (*Schw.* 59, 96). — Die boraxsauren Salze sind, mit Ausnahme des boraxsauren Ammoniaks, Kali's, Natrons und Lithons, alle nur schwierig in Wasser auflöslich.

c. Die Boraxsäure löst sich in mehreren stärkeren Säuren auf, besonders in Schwefelsäure.

d. Sie ist in Weingeist und Oelen auflöslich.

Boron und Wasserstoff.

Boronwasserstoffgas? — Boron, in Wasserstoffgas erhitzt, löst sich nicht darin auf. Das Gas, welches Boronkalium in Wasser entwickelt, ist nach H. Davy Boronwasserstoffgas. — Durch Weifsglühen von Eisenfeile mit $^1/_{10}$ verglaster Boraxsäure erhält man eine zusammengebackene Masse, von welcher ich annahm, dass sie neben Boraxsäure und Eisen auch etwas Boroneisen enthalte. Beim Auflösen derselben in erhitzter Salzsäure erhält man ein Gas, welches dem aus Gusseisen erhaltenen Wasserstoffgas ähnlich riecht, welches, mit Luft gemengt, mit starker Verpuffung und röthlichgelber Flamme verbrennt, und beim langsamen Verbrennen eine gelbe Flamme mit grünem Saume zeigt, und mit salpetriger Salpetersäure einen weifsen Nebel bildet, übrigens nicht mehr Sauerstoffgas verzehrt, als reines Wasserstoffgas. Ich leitete diese Eigenthümlichkeiten von einem geringen Borongehalt ab, doch rühren sie wahrscheinlicher von den andern Unreinigkeiten her, welche das aus Eisen entwickelte Wasserstoffgas zu begleiten pflegen (S. 498, unten).

Fernere Verbindungen des Borons Mit Schwefel, Schwefelsäure?, Chlor, Salzsäure?, Fluor und Kalium.

FÜNFTES CAPITEL.

PHOSPHOR.

Phosphor überhaupt:

KUNCKEL. In s. *Laboratorium chymicum.* Hamb. u. Leipz. 1716. S. 660.
BOYLE. *Philos. Transact.* Nr. 135, 196 u. 428.
HOMBERG. *Mem. de l'Acad. des Sc.* 1692. p. 101.
MARGGRAF. In s. *chem. Schriften.* Berl. 1762. B. 1. S. 42.
CRELL. *Crell chem. J.* 1, 23; 2, 137; 4, 88.
THÉNARD. *Ann. Chim.* 81, 109; auch *Schw.* 4, 212; auch *Gilb.* 44, 341. — *Ann. Chim.* 85, 326; auch *Gilb.* 46, 270.
H. DAVY. *Schw.* 1, 481; auch *Gilb.* 35, 288. — *Schw.* 1, 484; auch *Gilb.* 36, 184. — *Phil. Transact.* 1812, 405; auch *Schw.* 7, 494; auch *Gilb.* 46, 273. — *Phil. Transact.* 1818, 316; auch *Ann. Phil.* 13, 210; auch *Schw.* 30, 294; auch *N. Tr.* 3, 2, 405.
GAY-LUSSAC u. THÉNARD. Prüfung der zerlegenden Versuche DAVY's u. s. w. *Recherch.* 1, 187; auch *Schw.* 1, 488; auch *Gilb.* 35, 292.
PHILLIPS. Verhalten des Phosphors in Wasser. *Ann. Phil.* 21, 470.

Weifser Phosphor und rothes Phosphoroxyd:

BÖCKMANN. *Ueber das Verhalten des Phosphors in mehreren Gasarten.* Erl. 1800. — Einfluss des Lichts auf den Phosphor. *Scher. J.* 5, 243.
A. VOGEL. Wirkung des Lichts auf den Phosphor. *Schw.* 7, 95; auch *Gilb.* 45, 63. — *Gilb.* 48, 375.
PELOUZE. *J. Chim med.* 8, 530; auch *J. Pharm.* 18, 417; auch *Schw.* 65, 444; auch *Ann. Pharm.* 3, 52.
H. ROSE. Weifser Phosphor. *Pogg.* 27, 563.
LEVERRIER. *Ann. Chim. Phys.* 65, 257; auch *Ann. Pharm.* 27, 167; auch *J. pr. Chem.* 14, 18.

Unterphosphorige und phosphorige Säure:

FOURCROY u. VAUQUELIN. Phosphorigs. Salze. *J. Polytechn.* 4, 655.
THOMSON. Phosphorige Säure. *Ann. Phil.* 15, 227; auch *N. Tr.* 5, 2, 441.
DULONG. Unterphosphorige u. phosphorige Säure. *Ann. Chim. Phys.* 2, 141; auch *Schw.* 18, 164.
H. ROSE. Unterphosphorige Säure. *Pogg.* 9, 225 u. 361; 12, 77 u. 288. — Phosphorige Säure. *Pogg.* 8, 205; 9, 23 u. 215.

Phosphorsäure:

WIEGLEB. Aus Knochen. *Crell N. Entd.* 2, 5.
VAL. ROSE. Zusammensetzung. *N. Gehl* 2, 309.
THOMSON. — *Ann. Phil.* 7, 305; auch *Schw.* 17, 222.
DALTON. — *Manchester Mem. Sec. Ser.* 3; Ausz. *Ann. Phil.* 15, 136.

BERZELIUS. Zusammensetzung der Phosphor- und der phosphorigen Säure und ihrer Salze. *Gilb.* 53, 393; 54, 31; auch *Ann. Chim. Phys.* 2, 151, 217 u. 329. — Ferner: *Ann. Chim. Phys.* 10, 278.
MITSCHERLICH. Phosphorsaure Salze. *Ann. Chim. Phys.* 19, 350.
GAY-LUSSAC. Modificationen der Phosphorsäure. *Ann. Chim. Phys.* 41, 331; auch *N. Tr.* 20, 1, 261.
CLARK. — *Ed. J. of Sc.* 7, 298; auch *Schw.* 57, 421; auch *N. Tr.* 20, 1, 243.
STROMEYER. — *Schw.* 58, 123.
GRAHAM. — *Pogg.* 32, 33. — *Ann. Pharm.* 29, 19.

Phosphorwasserstoffgas:

GENGEMBRE. *Crell Ann.* 1789, 1, 450.
KIRWAN. In s. *phys. chem. Schriften.* 3, 96.
RAYMOND. *Scher. J.* 5, 389.
BERTHOLLET. *Scher. J.* 5, 396.
THOMSON. *Ann. Phil.* 8, 87; auch *Schw.* 18, 357. — Ferner: *Ann. Phil.* 15, 227; 16, 262; 17, 10; 18, 120; 24, 203 u. 247.
DALTON. *Ann. Phil.* 11, 7; auch *Schw.* 24, 325.
HOUTON LABILLARDIERE. *Ann. Chim. Phys.* 6, 304; auch *Schw.* 21, 100.
VAUQUELIN. *Ann Chim. Phys.* 25, 401.
DUMAS. *Ann. Chim. Phys.* 31, 113; auch *N. Tr.* 13, 1, 145.
H. ROSE. *Pogg.* 6, 199; 8, 191; 14, 183; 24, 109 u. 295; 32, 467; 46, 633.
BUFF. *Schw.* 57, 449; auch *Pogg.* 16, 363.
GRAHAM. *Phil. Mag. J.* 5, 401; auch *J. pr. Chem.* 3, 400; Ausz. *Ann. Pharm.* 13, 141.
LEVERRIER. *Ann. Chim. Phys.* 60, 174; auch *Ann. Pharm.* 18, 333.

Phosphormetalle:

PELLETIER. *Crell Ann.* 1796, 2, 148.
GROTTHUSS. *Ann. Chim.* 64, 19; auch *N. Gehl.* 5, 599.
H. ROSE. *Pogg.* 24, 318.
LANDGREBE. *Schw.* 53, 460; 55, 96.
BERTHIER. *Ann. Chim. Phys.* 33, 180.

Kunkel'scher, Brandt'scher Phosphor, Harnphosphor, Phosphore, Phosphorus, Phosphorus Urinae.

Geschichte. BRANDT in Hamburg entdeckte 1669 zufällig den Phosphor; MARGGRAF that 1740 die Eigenthümlichkeit der Phosphorsäure dar, die von STAHL für phlogistisirte Salzsäure gehalten worden war; GAHN zeigte 1769 ihr Vorkommen in den Knochen, und SCHEELE das Verfahren, sie daraus abzuscheiden. LAVOISIER unterschied zuerst die, schon von SAGE bemerkte phosphorige Säure; PELLETIER gab ein Verfahren an, dieselbe durch langsames Verbrennen des Phosphors zu erhalten; FOURCROY u. VAUQUELIN untersuchten die Verbindungen der so gebildeten Säure; DULONG zeigte jedoch, dass dieselbe ein Gemisch aus phosphoriger Säure und Phosphorsäure sei, und dass die reine phosphorige Säure im Hydratzustand nur nach der von DAVY angegebenen Methode erhalten werde; auch entdeckte DULONG die unterphosphorige Säure; LAVOISIER, VAL. ROSE, THÉNARD, BERZELIUS, DULONG, THOMSON, H. DAVY und H. ROSE bestimmten die Zusammensetzung der Säuren des Phosphors. GAY-LUSSAC, CLARK, STROMEYER und vorzüglich GRAHAM erforschten die mit der gewöhnlichen Phosphorsäure isomere Pyro- und Meta-Phosphorsäure. PELOUZE zeigte, dass die früher von BÖCKMANN, THÉNARD und A. VOGEL untersuchte rothe Substanz, welche bei der Einwirkung des Lichts entsteht, wirklich ein Oxyd des Phosphors sei. — GENGEMBRE entdeckte 1783, KIRWAN 1784 das Phosphor-

wasserstoffgas, welches H. DAVY 1812 in einem minder entzündlichen Zustande darstellte, und vorzüglich H. ROSE genauer untersuchte. — PELLETIER untersuchte sehr viele Phosphormetalle.

Vorkommen. In ziemlich grofser Menge, fast immer nur als Phosphorsäure, mit verschiedenen Basen verbunden, in allen 3 Reichen, besonders im thierischen; selten als Phosphorwasserstoffgas; auch im Meteoreisen von Bohumiliz, Buenos Aires und Gotha.

Darstellung. Man destillirt bei allmälig bis zum Weifsglühen steigender Hitze aus irdenen Retorten, von denen sich gewöhnlich mehrere in einem gemeinschaftlichen Ofen, dem *Galeerenofen* befinden, ein Gemenge von kalkhaltiger Phosphorsäure oder phosphorsaurem Bleioxyd und von Kohle (*Schem.* 83), welche der Phosphorsäure ihren Sauerstoff entzieht, mit derselben als Kohlenoxydgas entweicht, und den Phosphor in Freiheit setzt. — Der Hals der Retorte ist meistens mit einem knieförmig gebogenen Kupferrohr verbunden, welches 1 Linie tief in Wasser taucht, welches sich in einer 2halsigen Flasche befindet; der Phosphor verdichtet sich unter dem Wasser, während sich das Kohlenoxydgas aus der, mit einer aufwärts gehenden Röhre versehenen zweiten Oeffnung der Flasche entwickelt. Dem Kohlenoxydgas ist Phosphordampf beigemengt, und um so mehr Phosphorwasserstoffgas, je wasserhaltiger das Gemenge aus Kohle und Phosphorsäure war. Reine Phosphorsäure eignet sich weniger als kalkhaltige, nach JAVAL (*Ann. Chim. Phys.* 14, 207; auch *N. Tr.* 5, 2, 327), weil sie sich zum Theil unzersetzt verflüchtigt, nach GRAHAM (*Lehrb.* 2, 172), weil sie sich weniger vollständig entwässern lässt, und daher mehr Phosphorwasserstoffgas liefert.

1. Aus Menschenharn, sofern dieser phosphorsaures Ammoniak und phosphorsaures Natron enthält: a. Man destillirt den zu Honigdicke abgedampften Harn für sich, oder mit Sand, oder mit Kohlenpulver gemengt. BRANDT, BOYLE. — Hierbei wird durch die Kohle, welche durch Zersetzung der organischen Bestandtheile des Harns in der Hitze entsteht, oder noch zugefügt wird, blofs die Phosphorsäure zersetzt, welche dem Ammoniak angehört, nicht die an das Natron gebundene. — b. MARGGRAF mengt den zur Honigdicke abgedampften Harn mit 0,1 Chlorblei und 0,5 Kohlenpulver, und erhitzt, bis die Masse pulverig ist, die dann auch destillirt wird. Das Chlorblei zersetzt sich mit dem phosphorsauren Natron in Chlornatrium und phosphorsaures Bleioxyd. — c. GIOBERT mischt den nicht abgedampften Harn mit salpetersaurem (oder essigsaurem) Bleioxyd; den, aus phosphorsaurem und schwefelsaurem Bleioxyd und aus Chlorblei bestehenden, wohl ausgewaschenen Niederschlag trocknet er mit ¼ Kohlenstaub in einer Pfanne, worauf er destillirt.

2. Aus gebrannten Knochen, sofern sie gröfstentheils aus phosphorsaurem Kalk bestehen: a. Man bereitet kalkhaltige Phosphorsäure, mengt sie, wenn sie durch Abdampfen Syrupdicke erhalten hat, mit ungefähr ⅓ Kohlenpulver, trocknet das Gemenge und destillirt. — *α.* 100 Th. Beinasche mit 90 Th. Vitriolöl und 950 Th. Wasser, längere Zeit im Bleikessel digerirt, durch Leinen geseiht, zu Syrup abgedampft, mit 20 Th. Kohlenpulver gemengt, und getrocknet, liefert 10 Th. Phosphor. FUNCKE (*Br. Arch.* 3, 204). — *β.* 3 Th. Beinasche, 2 Th. Vitriolöl und 16 Th. Wasser werden auf gleiche Weise behandelt, und nach dem Abdampfen

zu Syrupdicke mit $^3/_4$ Th. Kohle zu einem Teig gemengt, den man in eisernen Gefäfsen unter beständigem Umrühren bis zum Rothglühen erhitzt, und nach dem Abkühlen möglichst schnell in die Retorte füllt. GRAHAM. — γ. NICOLAS wendet gleiche Theile Beinasche und Vitriolöl an. — δ. SCHEELE löst die Beinasche in Salpetersäure auf, fällt den Kalk durch Schwefelsäure, filtrirt und dampft ab u. s. w. — **b. Man bereitet phosphorsaures Bleioxyd, und destillirt dasselbe mit $^1/_6$ Kohle:** *α.* FOURCROY u. VAUQUELIN bereiten den sauren phosphorsauren Kalk nach der Methode von NICOLAS und fällen seine wässrige Auflösung durch essigsaures Bleioxyd. — *β.* BERZELIUS löst die Beinasche in erwärmter Salpetersäure, und mischt sie noch heifs mit essigsaurem Bleioxyd. — Auch das natürlich vorkommende phosphorsaure Bleioxyd lässt sich benutzen, falls es frei von arseniksaurem ist.

2 Theile Beinschwarz, mit 1 Th. feinem Quarzsand in einer thönernen Röhre bis zum starken Weifsglühen erhitzt, liefern neben Kohlenoxyd etwas Phosphor. WÖHLER (*Pogg.* 17, 178). Die Affinität der Kieselsäure zum Kalk begünstigt die Zersetzung der an ihn gebundenen Phosphorsäure durch die Kohle.

Der übergegangene Phosphor wird durch Hindurchpressen durch Gemsleder unter warmem Wasser, oder durch Destillation in Glasretorten, deren Hals unter Wasser taucht, von beigemengter Kohle und rothem Phosphoroxyd befreit; dann nach dem Schmelzen in Glasröhren in Stangen geformt.

Der käufliche Phosphor hält häufig Arsen, wie HERTZ und BÄRWALD (*Berl. Jahrb.* 32, 2, 113) zuerst fanden. Wenn nämlich Vitriolöl durch Verbrennen von arsenhaltigem Schwefel bereitet wurde, so hält es arsenige Säure, welche sich beim Zersetzen der Beinasche durch dasselbe der erhaltenen Phosphorsäure beimischt, und aus welcher bei der Destillation mit Kohle das Arsenik reducirt wird. In einer Phosphorsorte fand WITTSTOCK (*Berl. Jahrb.* 32, 2, 125; Ausz. *Pogg.* 31, 126) 0,76 Proc. Arsen. Ein solcher Phosphor gleicht in Zähigkeit und Farbe dem reinen, aber die von der weifsen Cruste befreite Oberfläche ist rauchgelb, während das Innere die blassgelbe Farbe des reinen Phosphors besitzt. Durch Destillation lässt er sich nicht reinigen, das Arsen geht mit über. Er löst sich gleich diesem völlig in Schwefelkohstoff, aber die Lösung gibt bald einen rothen Satz, aus Schwefelarsen und Phosphoroxyd bestehend. Dem Wasser, unter welchem solcher Phosphor längere Zeit liegt, theilt er arsenige Säure mit. WITTSTOCK. Digerirt man ihn $^1/_2$ Stunde mit 2 Salpetersäure von 1,1 spec. Gew., so nimmt diese das meiste Arsen auf, welches dann leicht durch Hydrothion erkannt werden kann, BÄRWALD; aber erst, wenn man ihn mit öfters erneuerten Mengen verdünnter Salpetersäure so lange digerirt, bis blofs $^1/_6$ übrig ist, zeigt er sich völlig von Arsen befreit. WITTSTOCK. — Dampft man die Lösung eines solchen Phosphors in verdünnter Salpetersäure ab, so trübt sie sich bei einer gewissen Concentration, unter vollständiger Ausscheidung des Arsens in Gestalt eines schwarzen Pulvers, durch die vorhandene phosphorige Säure und den bei ihrem Erhitzen entwickelten Phosphorwasserstoff reducirt. BÄRWALD, WITTSTOCK. vgl. DULK (*Berl. Jahrb.* 34, 1, 247), WACKENRODER (*J. pr. Chem.* 2, 340), LIEBIG (*Ann. Pharm.* 11, 260).

Ein aus Frankreich erhaltener Phosphor war, statt mit einem weissen, mit einem gelbgrauen Ueberzug versehen, liefs, von diesem bebefreit, das Licht mit dunkelrother Farbe durchfallen, zeigte sich auf dem Bruche fast schwarz, und behielt diese Farbe beim Schmelzen und langsamen Erstarren. Er enthielt, aufser Arsen, Wismuth, Blei, Eisen und Kupfer, vorzüglich viel Antimon, und liefs beim Auflösen in Schwefel-

kohlenstoff braune Flocken von Schwefelantimon." WITTSTOCK (*Berl. Jahrb.* 33, 2, 146).

Mancher Phosphor ist in geschmolzenem Zustande gelb, wird aber beim Erkalten, besonders beim schnellen, schwarz. Durch Kochen mit Weingeist kann man ihm diese Eigenschaft nehmen; Phosphor, mit Phosphorsäure geschmolzen, erhält sie im Gegentheil. BONZ (*Crell Ann.* 1788, 1, 392), THÉNARD.

Der übrigens reine Phosphor ist meistens durch etwas beigemengtes Phosphoroxyd gelblich oder röthlich gefärbt. Um ihn hiervon zu befreien, und farblos zu erhalten, dienen folgende Mittel:

1. Man digerirt ihn längere Zeit unter öfterem Schütteln mit sehr verdünnter Salpetersäure in einem Kolben mit Gasentwicklungsrohr, das in Wasser leitet. Das Phosphoroxyd verwandelt sich schneller in phosphorige oder Phosphorsäure, als der Phosphor. — Wässriges Chlor wirkt ähnlich.

2. Man erhitzt den Phosphor in wässrigem Kali oder Ammoniak, und dann in Weingeist.

3. Man erhitzt ihn in einer Auflösung von Kalihydrat in 75procentigem Weingeist, wodurch er schon in einigen Minuten in eine wasserhelle Flüssigkeit verwandelt wird. — Dieser Phosphor erstarrt unter der Kalilösung bei gewöhnlicher Temperatur erst nach mehreren Wochen, schnell bei — 2,5°, worauf er seinen gewöhnlichen Schmelzpunct zeigt. Giefst man ihn auf Fliefspapier, so erstarrt er, sobald die anhängende Lauge ins Papier gedrungen ist, besonders schnell beim Berühren mit einem Eisendrath. Giefst man die Kalilösung von ihm ab, und überschüttet ihn schnell mit möglichst kaltem Wasser, so erstarrt er plötzlich zu einer schneeweifsen, leicht zu zerbröckelnden Masse von krystallischem Gefüge. Bei langsamerem Abkühlen durch Wasser erstarrt er zu einer weifsen Masse von Wachsconsistenz. Wird dieser weifse Phosphor mit wässrigem Kali stark erhitzt, nach 3 Minuten von der Lauge befreit, und mehrmals mit recht kaltem Wasser übergossen, so erhält man ihn bald wasserhell, bald nur durchscheinend. R. BÖTTGER (*Schw.* 67, 141).

4. Man fügt zu 1 Th. Schwefelkohlenstoff, welcher sich unter 80procentigem Weingeist befindet, 10 Th. Phosphor, welcher sich löst, während sich das Phosphoroxyd nebst der weifsen Cruste auf die Oberfläche der Lösung begeben. Hierauf fügt man ungefähr 11 Th. wässriges Kali hinzu und erhitzt ungefähr 8 Minuten, bis die weifse und rothe Substanz gelöst sind, und sich der Schwefelkohlenstoff in xanthonsaures Kali verwandelt hat. Nach dem Erkalten giefst man die alkalische Flüssigkeit ab, wäscht den Phosphor wiederholt mit kaltem Wasser, erhitzt ihn unter Weingeist, der ein wenig Kali hält, um allen Schwefelkohlenstoff zu entfernen (Gehalt an Schwefelkohlenstoff macht ihn bröcklich und selbst breiartig), und wäscht ihn mit kaltem Wasser. Bei raschem Abkühlen erscheint der so gereinigte Phosphor schneeweifs, bei langsamem wasserhell. R. BÖTTGER (*Schw.* 68, 141; auch *J. pr. Chem.* 12, 362).

Der Phosphor wird in mit Wasser gefüllten Gefäfsen im Dunkeln aufbewahrt.

Um den Phosphor zu *granuliren*, schüttelt man ihn im geschmolzenen Zustande mit einer warmen Flüssigkeit bis zum Erstarren. Hierzu eignet sich nach CASASECA (*J. Pharm.* 16, 202) Weingeist von 36° B. besser als Wasser. Nach BÖTTGER (dessen *Beiträge* 1, 65; 2, 127) wird der Phosphor durch frischen Menschenharn am feinsten granulirt, welcher diese Eigenschaft dem Gehalt an Harnstoff verdankt, daher man reinlicher statt des Harns die wässrige Lösung von künstlichem Harnstoff anwenden kann. Er füllt einen hohen, 1 Zoll weiten Cylinder zur Hälfte mit einer solchen Flüssigkeit, erhitzt sie bis zum Schmelzen des

eingetragenen Phosphors, vertheilt diesen 2 Minuten lang mittelst eines Quirles, der durch die Oeffnung des Holzdeckels geht, und füllt dann unter fortwährendem Quirlen den übrigen Raum des Cylinders mit kaltem Wasser an. Das Phosphorpulver setzt sich in der Ruhe, und wird nach dem Abgiefsen der Flüssigkeit mit Wasser gewaschen.

Eigenschaften. Farblos, nach langsamem Erstarren durchsichtig, nach raschem trübe, fettglänzend. Krystallisirt in regulären Oktaedern und in Rhomboidaldodekaedern. Gröfsere Massen von Phosphor, nach dem Schmelzen erstarrend, liefern erbsengrofse Dodekaeder und Oktaeder. TRAUTWEIN, BUCHNER (*Kastn. Arch.* 10, 127 u. 504; *Repert.* 25, 481). Aus der Auflösung in flüchtigen Oelen schiefst der Phosphor in Oktaedern an, PELLETIER, und aus der in Schwefelphosphor in Dodekaedern, MITSCHERLICH. — Spec. Gew. 1,896, BÖCKMANN, 2,0332, FOURCROY, 2,089 bei 17° (der durch weingeistiges Kali, S. 558, gereinigte). BÖTTGER. — In der Kälte spröde, bei gewöhnlicher Temperatur von Wachsconsistenz. — Wird bei 34,33° spröde und leicht zu pulvern und schmilzt bei 44,5°, J. DAVY (*N. Ed. Phil. J.* 6, 130); er kühlt sich nach dem Schmelzen auf 37,5° ab, bis er in der Ruhe erstarrt, wobei seine Temperatur wieder auf 45° steigt, PELLETIER, schmilzt bei 46,25° und erstarrt bei 40°, wobei sich seine Temperatur wieder auf 46,25° erhöht, HEINRICH. Erscheint im geschmolzenen Zustand als ein wasserhelles Oel. — Der geschmolzene Phosphor bleibt in der Ruhe oft weit unter seinem Schmelzpuncte noch flüssig (S. 10, oben; S. 558); oft selbst noch bei + 4°, worauf die Berührung mit einem festen Körper, besonders mit Phosphor die Erstarrung bewirkt. BELLANI (*Giorn. di fisica* 1813, auch *N. Quart. J.* 2, 469), H. ROSE (*Pogg.* 32, 469). Besonders bleibt der mit wässrigem oder weingeistigem Kali gekochte Phosphor Tage lang flüssig und gesteht dann beim Schütteln. — Auch GROTTHUSS (*N. Gehl.* 9, 228) erhielt den Phosphor beim Erhitzen mit weingeistigem Kali als ein Oel, welches beim Erkalten nicht erstarrte, und welches mit Wasser erhitzt, Phosphorwasserstoffgas entwickelte, ohne dass sich im Wasser Phosphorsäure gezeigt hätte, daher er vermuthete, dasselbe sei ein Wasserstoffphosphor. — Der Phosphor siedet bei 250°, HEINRICH, bei 288°, DALTON, bei 290° PELLETIER (*Ann. Chim.* 4, 3) und verwandelt sich in einen farblosen Dampf. Spec. Gew. des Dampfs (S. 248). — Der Phosphor verdampft noch weit unter seinem Siedpuncte, nicht blofs beim Kochen mit Wasser, so dass die erzeugten Wasserdämpfe leuchten, sondern schon bei gewöhnlicher Temperatur in kleiner Menge im luftleeren und im lufterfüllten Raume (S. 235—236). Sauerstoffgas, Wasserstoffgas, Kohlenoxydgas, Hydrothiongas, Stickgas u. s. w., auch kohlensaures Gas nach J. DAVY, nicht nach FOURCROY u. VAUQUELIN, beladen sich, in Berührung mit ihm, mit seinem Dampf. — Das schwache Leuchten, was man beim Verdampfen des Phosphors in Stickgas wahrgenommen haben will, ist mit BERTHOLLET von einer Spur durch Sperrwasser beigemengtem Sauerstoffgas, welche langsames Verbrennen bewirkt, abzuleiten. — Nach BERTHOLLET soll das Stickgas durch die Aufnahme von Phosphordampf um $\frac{1}{40}$ an Volum zunehmen; aber BRUNNER (*Ann. Chim. Phys.* 78, 316) bemerkte keine Zunahme, weil die Menge des bei gewöhnlicher Temperatur verdampfenden Phosphors zu wenig, und nach ihm auf 1732 C.Centimet. kaum 1 Milligramm beträgt. — Der feste und flüssige Phosphor leitet nicht die Elektricität. FARADAY. — Nach KNOX (*Phil. Mag. J.* 16, 188) leitet der geschmol-

zone den Strom einer 60paarigen Batterie von 5 Q. Zoll. — Der Phosphor riecht an der Luft knoblauchartig, schmeckt in gelöstem Zustande scharf und widerlich, und wirkt als heftiges scharfes Gift. — Höchst brennbar.

Weifser Phosphor. Unter Wasser, im Tages- oder Sonnen-Lichte aufbewahrter Phosphor bedeckt sich allmälig mit einer erst gelbrothen, dann weifsen, undurchsichtigen Haut, von 1,515 spec. Gew bei 15° Pelouze, gleich Phosphor riechend und im Dunkeln an der Luft leuchtend, sich aber am Lichte schneller röthend als farbloser Phosphor. Dieser weifse Phosphor, über Vitriolöl getrocknet, behält sein früheres Ansehen, verwandelt sich aber unter 50° in durchsichtigen geschmolzenen Phosphor, und zwar ohne Wasser zu entwickeln, und überhaupt ohne Gewichtsverlust. Also ist der weifse Phosphor reiner Phosphor, nur von anderer Aggregation als der durchsichtige. H. Rose (*Pogg.* 27, 563). Marchand (*J. pr. Chem.* 20, 506) fand, dass der über Vitriolöl getrocknete weifse Phosphor beim Schmelzen blofs 0,4 bis 0,7 Proc. Wasser verliert. — Pelouze (*Ann. Chim. Phys.* 50, 83), welcher den weifsen Phosphor ohne Vitriolöl trocknete, erhielt beim Schmelzen desselben einen 12 Proc. betragenden Wasserverlust, und hielt ihn daher für ein *Phosphorhydrat* = P^2,HO. — Mulder (*J. Pharm.* 23, 20; auch *J. pr. Chem.* 13, 383) betrachtet ihn als eine durch Zersetzung des Wassers entstandene Verbindung von Phosphoroxyd mit Phosphorwasserstoff, weil er sich in lufthaltendem Wasser röthe. Diese Röthung nahm Marchand nicht wahr, auch nicht beim Durchleiten von Sauerstoffgas durchs Wasser. — Wahrscheinlich wirkte bei Mulders Versuch Licht ein. Die Entstehung des weifsen Phosphors ist vielleicht daraus zu erklären, dass der Phosphor beim Einwirken des Lichts das Wasser in Phosphoroxyd und Phosphorwasserstoffgas zersetzt, und dass sich diese beiden Verbindungen im Dunkeln wieder in Wasser und in zertheilten Phosphor zersetzen. Wenigstens behält der Phosphor, anhaltend im Dunkeln unter Wasser aufbewahrt, seine Durchsichtigkeit. Gm.

Verbindungen des Phosphors.

Phosphor und Sauerstoff.

A. Phosphoroxyd. $P^2 O$.

Rothe Phosphorsubstanz, Oxyde de Phosphore.

Bildung. 1. Wenn Phosphor, im luftleeren Raum, Wasserstoff-, Stick-, kohlensauren, Arsenwasserstoff- oder Sumpf-Gas, oder in Weingeist oder Wasser dem farblosen oder violetten Lichte dargeboten wird. — Im luftleeren Raum und den genannten Gasen verdampft der Phosphor zuerst und legt sich dann an die Gefäfswandungen, so weit sie durchsichtig sind, als ein braunrother Körper. — In Stickoxydgas überzieht sich der Phosphor nicht roth, sondern weifs; auch in Schwefelkohlenstoff und in Schwefelphosphor wird der Phosphor nicht geröthet. Das Licht der Schwefelflamme und des indischen Weifsfeuers röthet den Phosphor nicht. Böckmann, A. Vogel. — Woher der zur Bildung des Oxyds nöthige Sauerstoff komme, wenn sich der Phosphor im luftleeren Raume und in den genannten Gasen befindet, ist nicht sicher ausgemittelt; wahrscheinlich war bei den Versuchen das Wasser nicht vollständig ausgeschlossen, und dieses scheint durch den Phosphor beim Einwirken des Lichts in Phosphoroxyd und Phosphorwasserstoff zersetzt zu werden.

— 2. Wenn Phosphor bei Gegenwart von Wasser und andern Sauerstoffverbindungen durch eine glühende Röhre geleitet wird, oder wenn er in Sauerstoffgas, gewöhnlicher oder verdünnter Luft rasch verbrennt; der hierbei erzeugten Phosphorsäure ist Oxyd beigemengt. — 3. Beim Erhitzen des Phosphors mit wässriger Iod- oder Ueberiod-Säure, BENCKISER, oder mit salpetersaurem Ammoniak, MARCHAND. — 4. Beim Aussetzen des in Dreifach-Chlorphosphor oder in wasserfreiem Aether gelösten Phosphors an die Luft. LEVERRIER.

Darstellung. 1. Man lässt zu, unter Wasser erhitztem Phosphor Blasen von Sauerstoffgas treten, so dass lebhafte Verbrennung eintritt. A. VOGEL. Die erzeugte Phosphorsäure löst sich im Wasser, die herumschwimmenden Flocken von Oxyd werden gewaschen, und durch Erhitzen in einer Retorte vom Wasser und unoxydirten Phosphor befreit, wieder gewaschen, um die neuerzeugte Phosphorsäure zu entziehen, und im Vacuum über Vitriolöl getrocknet. PELOUZE. — BÖTTGER (*Ann. Pharm.* 29, 82) schüttelt das mit Wasser gewaschene Oxyd mit einem Gemisch aus gleichen Maafsen Schwefelkohlenstoff und absolutem Weingeist, welches den Phosphor löst, 1 Minute lang tüchtig, decanthirt, schüttelt das Oxyd nochmals mit frischem Gemisch, sammelt es auf einem Filter, wäscht es erst mit Weingeist, dann mit Wasser und trocknet es an der Luft oder unter der Glasglocke mit Vitriolöl. — 2. Man entzündet Phosphor, der in dünner Schicht über einer Porcellanschale verbreitet ist (damit die Temperatur nicht zu hoch steigt), befreit den Rückstand durch Wasser von der Phosphorsäure, dann nach dem Trocknen durch Kochen mit Dreifach-Chlorphosphor vom übrigen Phosphor, wäscht mit Wasser und trocknet das rothe Oxyd. LEVERRIER. — 3. Man schmelzt in einer starken Glaskugel von ½ Liter Inhalt, an welche eine lange starke Röhre geblasen ist, 5 Gramm Phosphor und verbreitet ihn über die ganze Fläche der Kugel, wirft dann ein wenig salpetersaures Ammoniak hinein, und erhitzt die Stelle, wo sich dieses befindet, gelinde über der Weingeistflamme. So wie es sich zersetzt, schlägt eine rothe Flamme aus der Glasröhre heraus, und die ganze Kugel ist mit Phosphoroxyd überzogen. Ist nicht aller Phosphor oxydirt, so bringt man frisches salpetersaures Ammoniak hinein und erhitzt wieder. Nach dem Erkalten spült man die Flocken des Oxyds mit Wasser heraus, und destillirt von ihnen nach dem Auswaschen in einer mit Wasserstoffgas gefüllten Retorte den übrigen Phosphor ab. MARCHAND (*J. pr. Chem.* 13, 442). — 4. Man kocht Phosphor so lange mit wässriger Ueberiodsäure oder Iodsäure, oder einem Gemisch von überiodsaurem Natron mit verdünnter Salpetersäure oder von iodsaurem Natron mit verdünnter Schwefelsäure, bis er seine Flüssigkeit verloren hat, zerreibt das so erhaltene Gemenge von Phosphor und Phosphoroxyd unter Wasser und kocht es noch einmal in der sauren Flüssigkeit. — Es wird hierbei Iod frei. BENCKISER (*Ann. Pharm.* 17, 258). — 5. In einen Glaskolben von 1 Liter Inhalt, dessen Hals 0,1 Meter lang und 0,025 M. weit ist, bringt man wenig

Dreifach-Chlorphosphor, dann so viel mit Papier getrocknete Phosphorstücke von 0,5 Gramm Gewicht, dass eine 0,02 Meter hohe Schicht entsteht, dann noch so viel Dreifach-Chlorphosphor, dass der Phosphor damit ein wenig bedeckt ist. Nach 24stündigem Aussetzen an die Luft hat sich an der Oberfläche wegen reichlichern Zutritts von Sauerstoff eine dicke weifse Cruste von phosphatischer Säure gebildet, und unten, über dem Phosphor, befindet sich eine gelbe Schicht von *phosphorsaurem Phosphoroxyd*, dessen Menge nach weitern 24 Stunden das Maximum erreicht hat. Man giefst jetzt den Chlorphosphor, der wieder zu demselben Zweck verwendet werden kann, ab, trennt die Phosphorstücke, welchen das phosphorsaure Phosphoroxyd anhängt, von einander. und tragt sie einzeln in kaltes Wasser, so dass keine Erhitzung eintritt, durch welche das phosphorsaure Oxyd zersetzt werden würde. Dieses bildet mit dem Wasser eine gelbe Lösung, welche vom Phosphor abgegossen und auf 80° erwärmt wird. Hierbei zerfällt es in gelöst bleibende Phosphorsäure und in niederfallende gelbe Flocken von *Phosphoroxydhydrat*, welches auf dem Filter schnell mit warmem Wasser gewaschen, noch feucht vom Filter in eine Porcellanschale gespült und im Vacuum über Vitriolöl getrocknet wird, wobei es auch sein Hydratwasser verliert. — Exantlirt man langsam, so bleibt das Oxyd in kleinen rothen, zum Theil krystallischen Körnern, die ein gelbes Pulver geben; exantlirt man rasch, so dass das Wasser gefriert, so verliert das Hydrat sein Wasser plötzlich, und lässt man jetzt das Eis an der Luft schmelzen, so setzt sich unter dasselbe das Oxyd als ein sehr zartes gelbes Pulver. Das so erhaltene Oxyd ist frei von Chlor und Wasserstoff. LEVERRIER. — Verfährt man eben so, nur dass man statt des Chlorphosphors völlig wasserfreien Aether anwendet (bei wasserhaltigem entsteht blofs phosphatische Säure), so erhält man ein gelbes Hydrat, dann unter der Luftpumpe eine trockne pomeranzengelbe Verbindung von 90,3 Phosphoroxyd mit 9,7 organischer Materie, vielleicht Aether. Diese Verbindung wird durch Kochen mit Wasser nicht zersetzt, löst sich in Salpetersäure ohne Rückstand, und gibt sowohl beim Erhitzen für sich, als beim Entflammen an der Luft einen Kohle-haltenden Rückstand. LEVERRIER.

Das Phosphorxyd ist in trockner Luft aufzubewahren. LEVERRIER.

Eigenschaften. Das nach (5) dargestellte Oxyd ist ein gelbes Pulver, schwerer als Wasser, und so lange es noch trocken ist, geruchlos und geschmacklos. — Das nach (1) dargestellte hat wegen der zur Austreibung des beigemengten Phosphors vorgenommenen Erhitzung eine rothe Farbe erhalten, und die Eigenschaft, sich mit Alkalien zu verbinden, verloren; auch hält es etwas mehr Sauerstoff. Um reines Oxyd von lebhaft rother Farbe zu erhalten, welches ebenfalls nicht mehr mit Alkalien verbindbar ist, erhitzt man das gelbe Oxyd 10 St. lang bis 300°. LEVERRIER.

	Berechnung.		LEVERRIER(5)	PELOUZE(1)
2 P	62,8	88,7	88,64	85,5
O	8	11,3	11,36	14,5
P^2O	70,8	100,0	100,00	100,0

(P^4O = 4 . 196,14 + 100 = 784,56, nach BERZELIUS.)

Zersetzungen. 1. Das Oxyd, bei abgehaltener Luft etwas über den Siedpunct des Quecksilbers erhitzt, zersetzt sich rasch in verdampfenden Phosphor und zurückbleibende farblose Phosphorsäure. PELOUZE, LEVERRIER ($5P^2O = PO^5 + 9P$). — 2. Es lässt sich in trockner Luft bis zu 300° erhitzen, ohne sich zu zersetzen und entflammt sich erst bei derselben Temperatur, bei welcher der Phosphor, auch bei abgehaltener Luft, zu verdampfen anfängt. LEVERRIER. — 3. Es oxydirt sich an der feuchten Luft mit schwachem Geruch nach Phosphorwasserstoffgas. LEVERRIER. — 4. Es entflammt sich rasch im trocknen oder feuchten Chlorgas, unter Bildung von Phosphorsäure und Chlorphosphor. PELOUZE, LEVERRIER. — 5. Es wird durch Schwefel erst bei dessen Schmelzpunct zersetzt. PELOUZE. — 6. Mit wässrigen Alkalien zerfällt es bald in fast reines Phosphorwasserstoffgas und in phosphorsaures Alkali. Beträgt das Alkali weniger, als zur Sättigung der Phosphorsäure, die sich bilden könnte, nöthig ist, so bleibt ein Theil Oxyd unzersetzt. Barytwasser und Kalkwasser zersetzen das Oxyd langsamer, weil es durch das entstehende unlösliche phosphorsaure Salz gedeckt wird. LEVERRIER. — Salzsaures Gas wirkt auch in der Hitze nicht ein. Die Oxydation des Oxyds zu Phosphorsäure s. bei Bildung der Phosphorsäure.

Verbindungen. a. Mit Wasser. — *Phosphoroxydhydrat.* Seine Darstellung ist bei Darst. (5) des Phosphoroxyds angegeben. Die voluminose gelbe Masse lässt sich selbst bei gewöhnlicher Temperatur nicht trocknen, ohne das Hydratwasser zu verlieren; daher dessen Bestimmung unsicher ist. Nach einem Versuche hält es 79,5 (1 At.) Phosphoroxyd auf 20,5 (2 At.) Wasser. Möglichst gut gewaschen, röthet das Hydrat schwach Lackmus. Es ändert sich kaum beim Kochen mit Wasser; erst nach 48stündigem Kochen verliert das Hydrat einen Theil seines Wassers und die Flüssigkeit wird ein wenig sauer. Unter Wasser der Sonne dargeboten, zersetzt es sich ziemlich schnell in Phosphorsäure und Phosphorwasserstoffgas. Es löst sich sehr wenig in Wasser und ertheilt diesem die Eigenschaft, Kupfersalze zu schwärzen. LEVERRIER.

b. Mit Phosphorsäure.

c. Mit Salzbasen. Das Phosphoroxyd, wofern es nicht durch starke Erhitzung roth geworden ist, schwärzt sich schnell in Ammoniakgas und in wässrigen Alkalien durch Aufnehmen derselben, und färbt sich mit Säuren wieder gelb. Diese schwarzen Verbindungen lösen sich ein wenig in Wasser, so dass das Filtrat die Kupfersalze schwärzt; aber bei Gegenwart von Wasser zersetzen sie sich bald nach der unter 6 angegebenen Weise. LEVERRIER.

Das Phosphoroxyd löst sich nicht in Weingeist, Aether, flüchtigen Oelen und fetten Oelen. PELOUZE, LEVERRIER.

B. *Unterphosphorige Säure.* PO.

Hypophosphorige Säure, Acide hypophosphoreux, Acidum hypophosphorosum.

Bildung. 1. Beim Zersetzen des Phosphor-Baryums, -Strontiums oder -Calciums durch Wasser. Dulong. — 2. Beim schwachen Erhitzen des Phosphors mit Kalkhydrat oder Kochen desselben mit Kalkmilch oder Barytwasser, oder wässrigem Kali, oder weingeistigem Kali. H. Rose. Bei wässrigem Kali ist viel, bei weingeistigem ist wenig phosphorsaures Kali dem unterphosphorigsauren beigemischt. H. Rose.

Nicht für sich bekannt.

	Berechnung.		H. Rose, Berechnung.	Dulong.
P	31,4	79,695	79,69	73,4
O	8	20,305	20,31	26,6
PO	39,4	100,000	100,00	100,0

(P^2O = 2 . 196,14 + 100 = 492,28. Berzelius.)

Verbindungen. a. Mit Wasser. — α. *Hydrat der unterphosphorigen Säure.* 1. Man zersetzt Phosphorbaryum durch Wasser, filtrirt die hierbei gebildete Auflösung des unterphosphorigsauren Baryts vom ungelöst bleibenden phosphorsauren Baryt ab, schlägt aus dem Filtrat durch, im richtigen Verhältnisse zugefügte, Schwefelsäure den Baryt nieder, und dampft die nochmals filtrirte Flüssigkeit bis zur Syrupdicke ab. Dulong. — 2. Man kocht Phosphor mit Barytwasser, bis er verschwunden ist, und die Dämpfe nicht mehr nach Knoblauch riechen, fällt aus dem Filtrat den Baryt durch etwas überschüssige Schwefelsäure, filtrirt, schüttelt das Filtrat in der Kälte und nicht zu lange mit überschüssigem Bleioxyd, filtrirt vom schwefelsauren Bleioxyd ab, fällt aus der Flüssigkeit, welche basisch unterphosphorigsaures Bleioxyd hält, das Blei durch Hydrothiongas, und dampft das Filtrat ab. Bei zu wenig Bleioxyd, so wie beim Erhitzen der Flüssigkeit wird Bleioxyd reducirt; bei zu langem Zusammenstellen mit demselben entsteht ein unlösliches basisches Salz. H. Rose.

Das Hydrat ist eine zähe, nicht krystallisirende, sehr saure Flüssigkeit. Dulong.

Es zerfällt beim Erhitzen unter Zersetzung des Hydratwassers vollständig in nicht entzündliches Phosphorwasserstoffgas und in zurückbleibende Phosphorsäure. H. Rose. ($2 PO + 3 HO = PH^3 + PO^5$). Der Angabe Dulong's, dass hierbei zugleich Phosphor verdampfe, widerspricht H. Rose.

β. Das Hydrat bildet mit mehr Wasser eine dünne farblose Lösung, welche aus den Lösungen des Goldes und des Silbers die Metalle niederschlägt, Dulong, und aus der Quecksilbersublimatlösung, je nach dem Verhältnisse, Kalomel oder Metall, H. Rose.

b. Mit den Salzbasen bildet sie die *unterphosphorigsauren Salze, Hypophosphites.* — *Darstellung:* 1. Man löst die Basen in der wässrigen Säure. Dulong. — 2. Man kocht Phosphor mit weingeistigem Kali. — 3. Man kocht Phosphor mit wässrigem Baryt, Strontian oder Kalk und filtrirt vom zugleich gebildeten phosphorsauren Salze ab. — 4. Man fällt das nach 2 bereitete Kalksalz durch kohlensaures oder schwefelsaures Ammoniak, Kali oder Natron, dampft zur Trockne ab, und zieht das unterphosphorigsaure Salz durch Weingeist aus. — 5. Man kocht das in Wasser gelöste Kalksalz mit einem unlöslichen kleesauren Salze, wie Bittererde oder Manganoxydul. Mehrere andere kleesaure Salze zersetzen den unterphosphorigsauren Kalk nicht vollständig. H. Rose. — Die unterphosphorigsauren Salze sind meistens krystallisirbar. Sie können nicht ohne eine gewisse Menge Wasser bestehen, die auf 1 At. Salz 1½ At. beträgt. H. Rose. Hiernach ist z. B. die Formel des möglichst entwässerten Barytsalzes: 2 (BaO,PO) + 3 Aq. Die Salze zerfallen beim Erhitzen durch Zersetzung des ihnen wesentlich angehörenden Wassers in Phosphorwasserstoffgas, welches meist leicht entzündliches ist, und in zurückbleibendes halb phosphorsaures Salz. Dulong, H. Rose. ($2\,BaO, 2\,PO + 3\,HO = 2\,BaO, bPO^5 + PH^3$). Ein Theil des Phosphorwasserstoffgases wird in Wasserstoffgas und Phosphor zersetzt, um so mehr, je stärkere Hitze einwirkt, daher mehr bei raschem, starken Erhitzen, als bei behutsamem, und mehr gegen das Ende der Operation, wo fast reines Wasserstoffgas auftritt, als im Anfange. Das Bleisalz liefert von allen Salzen am meisten unzersetztes Phosphorwasserstoffgas. Das Kobalt- und das Nickel-Salz zersetzen beim Erhitzen etwas mehr Wasser, entwickeln daher ein phosphorärmeres Gasgemenge, und lassen ein Salz, welches etwas mehr Phosphorsäure enthält. Der nach dem Glühen der unterphosphorigsauren Salze bleibende Rückstand hält etwas Phosphoroxyd, welches ihm, wenn das phosphorsaure Salz an und für sich weifs ist, eine rothe (in der Glühhitze weifse) und wenn es gefärbt ist, eine schwarze Farbe ertheilt. H. Rose. — Die trocknen unterphosphorigsauren Salze halten sich an der Luft; aber die in Wasser gelösten oxydiren sich beim Kochen an der Luft und verwandeln sich in einfach phosphorsaure Salze. Dulong. ($KO,PO + 4\,O = KO,PO^5$). Bei abgehaltener Luft gekocht, bleiben sie unverändert, wenn kein Alkali vorwaltet; aber in Wasser gelöste unterphosphorigsaure Alkalien, die Ueberschuss von Alkali enthalten, zersetzen sich beim Kochen in Wasserstoffgas und zurückbleibendes phosphorsaures Alkali, um so rascher, je stärker das Alkali, je mehr es vorwaltet und je concentrirter die Lösung. H. Rose. In einer weingeistigen Lösung erfolgt die Zersetzung in Wasserstoffgas und phosphorsaures Salz schwieriger. ($3\,KO + PO + 4\,HO = 3\,KO,PO^5 + 4\,H$). Ihre wässrige Lösung fällt blofs bei grofser Concentration und höherer Temperatur aus Kupferoxydsalzen metallisches Kupfer. Sie fällt, mit Salzsäure versetzt, aus überschüssigem Einfach-Chlorquecksilber Kalomel, aus nicht

überschüssigem metallisches Quecksilber; sie gibt mit salpetersaurem Silberoxyd einen weifsen Niederschlag, der sich bald, beim Erhitzen noch schneller, bräunt und in schwarzes metallisches Silber verwandelt; sie fällt aus Chlorgold das Metall. H. ROSE (*Analyt. Chem.* 1, 274). Alle unterphosphorigsaure Salze lösen sich in Wasser, mehrere auch in Weingeist, und sie zerfliefsen zum Theil an der Luft. DULONG. Ihre Lösung fällt nicht Baryt- oder Kalk-Wasser.

C. *Phosphorige Säure.* PO^3.

Unvollkommene Phosphorsäure, Acide phosphoreux, Acidum phosphorosum.

Bildung. 1. Beim unvollkommenen Verbrennen des Phosphors. a. Der Phosphor befindet sich bei höherer Temperatur in einer kleinen Menge sich sparsam erneuernder oder in sehr verdünnter Luft.

b. Er ist bei gewöhnlicher Temperatur der Luft oder dem Sauerstoffgase dargeboten. *Langsame Verbrennung des Phosphors.* Dieselbe ist mit sehr schwacher Wärme und nur im Dunkeln bemerkbarer Lichtentwicklung und Bildung weifser, nach Knoblauch riechender, im Dunkeln leuchtender Nebel verknüpft. Die sich hierbei bildende phosphorige Säure verdichtet sich mit der Feuchtigkeit der Luft zu einer tropfbaren Flüssigkeit, und verwandelt sich durch weitere Aufnahme von Sauerstoff in ein Gemisch von phosphoriger und Phosphor-Säure.

Der Phosphor zeigt die langsame Verbrennung in der Luft, wenn sie sich unter gewöhnlichem Drucke befindet, über + 7°. In verdünnter Luft leuchtet er um so lebhafter, je verdünnter die Luft, und das Licht nimmt selbst im Vacuum der Luftpumpe nicht ab. Lässt man dann plötzlich Luft hinzu, so verlischt er. J. DAVY. — In zusammengepresster Luft leuchtet der Phosphor erst bei höherer Temperatur. HELLWIG; er leuchtet nicht in 4fach zusammengepresster Luft. J. DAVY. — In Sauerstoffgas unter gewöhnlichem Druck zeigt der Phosphor die langsame Verbrennung erst über 27°. (Er verhielt sich in, zu verschiedenen Zeiten aus chlorsaurem Kali bereiteten Sauerstoffgas verschieden; bei 16 — 27° leuchtete er bald gar nicht, bald schwächer, als in Luft, bald sehr glänzend, in Blitzen, unter einer bis zum Schmelzen gehenden Wärmeentwicklung, aber ohne rasche Entzündung. J. DAVY.) — Bei einer Temperatur, bei welcher er nicht leuchtet, verdampft er im Sauerstoffgas unverändert, und veranlasst dann bei Zulassen von Stickgas oder Wasserstoffgas ein Leuchten. — Hat man Stick-, Wasserstoff-, Kohlenoxyd-, Kohlensäure-, oder Salzsäure-Gas, durch Zusammenstellen mit Phosphor, mit dessen Dampf beladen, so erfolgt Leuchten, wenn man Sauerstoffgas hinzulässt. BERTHOLLET, J. DAVY. — In Sauerstoffgas, welches sich unter $1\frac{1}{2}$ fachem Luftdrucke befindet, leuchtet der Phosphor nicht, bis er zum Schmelzen erhitzt ist, wo er sich entflammt, J. DAVY.; umgekehrt leuchtet er in durch die Luftpumpe verdünntem Sauerstoffgas bei gewöhnlicher Temperatur. SCHWEIGGER,

J. Davy. — Je verdünnter also das Sauerstoffgas ist, es sei durch verminderten äufsern Druck, oder durch Vermengung mit andern Gasen, wie Stickgas, bei um so niedrigerer Temperatur zeigt der Phosphor die langsame Verbrennung. Schweigger (*Schw.* 40, 16). Es bleibt noch zu erklären, warum die Verdünnung des Sauerstoffgases die Verbrennung begünstigt.

Nach Thénard hört die langsame Verbrennung in 1 Stunde auf, wenn Luft oder Sauerstoffgas trocken ist, weil die gebildete Säure als feste Rinde den Phosphor umhüllt, und so die Berührung zwischen diesem und dem Sauerstoffgas hindert; bei Gegenwart von Wasser wird dieses begierig von der Säure angezogen, dieselbe zerfliefst und die Verbrennung geht fort. Nach J. Davy dagegen brennt der Phosphor auch in über Vitriolöl völlig getrockneter Luft eben so lebhaft, wie in feuchter, bis aller Sauerstoff verzehrt ist. Nach meinen Versuchen raucht der Phosphor zwar nicht mehr in, durch Vitriolöl getrockneter Luft, leuchtet aber noch sehr schwach im Dunkeln.

Das Leuchten des Phosphors in der Luft wird nicht gehemmt, wenn dieser das Gas oder der Dampf von Schwefel, Salzsäure, Ammoniak, oder Essigsäure beigemengt ist. J. Davy, Graham. Der Phosphor leuchtet noch in salzsaurem oder kohlensaurem Gas, welches nur eine Spur Luft hält. Dagegen wird das Leuchten gehemmt durch Phosphorwasserstoffgas, Hydrothiongas, schwefligsaures Gas, Schwefelkohlenstoffdampf, Ioddampf (durch diesen nach J. Davy, nicht nach Graham), Bromdampf, Chlorgas, Stickoxydulgas, Untersalpetersäuredampf, Sumpfgas, ölbildendes Gas, oder den Dampf von Aether, Weingeist, Steinöl, Terpenthinöl, Eupion, Kreosot und andern flüchtigen Oelen. J. Davy, Graham, Vogel. Mehrere dieser Stoffe, aber nicht alle, bilden Verbindungen mit Phosphor, die zur langsamen Verbrennung minder geneigt sind.

Der Phosphor leuchtet bei 21° nicht in Luft, welche $^1/_{1000}$ Maafs schwer entzündliches Phosphorwasserstoffgas beigemengt enthält. Graham. — Bei 10° reicht weniger als $^1/_{12}$ Maafs schwefligsaures Gas hin, um das Leuchten des Phosphors in der Luft zu hindern, aber bei 18° leuchtet er wieder und schmilzt. Vogel. [Durch Bildung von Schwefelphosphor?]. — Weniger als ein Tropfen Schwefelkohlenstoff ist hinreichend, um das Leuchten des Phosphors in 25 C. Zoll Luft bei 10° und selbst beim Schmelzpunct zu hemmen, und der Phosphor leuchtet jetzt nicht mehr in frischer Luft, wenn er nicht zuvor gewaschen und mit Fliefspapier getrocknet wird. Vogel. — $^1/_5$ Maafs Hydrothiongas oder $^1/_{25}$ M. Chlorgas, zu 1 Maafs Luft gefügt, hindert das Leuchten des Phosphors in derselben. Graham. — Bromdampf schwächt bei 10° nur das Leuchten des Phosphors in der Luft, hebt es aber nicht völlig; bei 18° schmilzt er in Brom-haltender Luft, ohne sich zu entflammen. Vom Chlorgas sind bei 12,5° C. auf 100 Maafs Luft wenigstens 8 M. Chlorgas nöthig, wenn das Leuchten aufhören soll. Ist 1 M. Luft mit $^1/_3$ oder auch nur $^1/_6$ Chlorgas gemengt, so schmilzt bei 8° der Phosphor darin, durch Bildung von Chlorphosphor, und erhitzt sich dabei bis zur Entflammung. Vogel. — In einem Gemenge von Luft und Stickoxydulgas lässt sich der Phosphor über seinen Schmelzpunct erhitzen, ohne zu leuchten, und entflammt sich bei seinem Siedpuncte. In Luft, welche eine Spur Untersalpetersäure enthält, leuchtet der Phosphor nicht. — Sumpfgas erschwert zwar die langsame Verbrennung, hindert sie aber nicht völlig. — Schon $^1/_{450}$ Maafs ölbildendes Gas auf 1 M. Luft hebt das Leuchten bei 15° und gewöhnlichem Luftdruck auf, und $^1/_{400}$ selbst bei 21°; in einem Gemenge von Luft und ölbildendem Gas lässt sich der Phosphor sogar auf 100° erhitzen, ohne zu verbrennen. Mit vermindertem äufsern Druck nimmt die hemmende Kraft des ölbildenden Gases ab; der Phosphor leuchtet im Gemenge bei 21° eben noch, wenn es bei 0,5 Zoll engl. äufserm Druck auf 1 Maafs ölbildendes Gas 1 M. Luft hält; bei 1,4 Zoll auf 1 M. ölbildendes Gas 2 M. Luft; bei 2,8 Zoll 4 M. Luft; bei 2,2 Z. 9 M. Luft; bei 5,0 Z. 19 M. Luft; bei 10,8

Zoll 29 M. Luft; bei 12,1 Zoll 39 M.; bei 16,5 Zoll 49 M.; bei 25,5 Z. 99 M.; bei 26,5 Z. 199 M. und bei 29,0 Zoll engl. 449 M. Luft, immer auf 1 M. ölbildendes Gas. GRAHAM. — Auch Steinkohlengas hindert das Leuchten, GRAHAM; auch Wasserstoffgas, aus Wasserdampf und glühender Eisenfeile bereitet, wegen beigemengten Oeldampfes, denn das mit Clavierdrath bereitete hemmt nicht. J. DAVY. — In mit Weingeistdampf beladener Luft leuchtet der Phosphor nicht bei 26,7°. GRAHAM. — Der Phosphor leuchtet bei 19° nicht in Luft, welcher beigemengt ist: $^1/_{150}$ M. Aetherdampf oder $^1/_{1820}$ M. Steinöldampf, oder $^1/_{4444}$ M. Terpenthinöldampf. In einem Gemenge von 3 M. Luft und 2 M. Aetherdampf zeigt der Phosphor erst bei 104,7° ein bloſs im Dunkeln bemerkbares, jedesmal bei 99° wieder aufhörendes Leuchten; erst bei 115,5° tritt rasche Verbrennung ein. In einem Gemenge von 111 M. Luft und 1 M. Steinöldampf fängt der Phosphor erst bei 67,7° zu leuchten an, und in einem Gemenge von 116 M. Luft und 1 M. Terpenthinöldampf erst bei 83,5°. Aber der Steinöl- und der Terpenthinöl-Dampf verliert seine hemmende Kraft bei Verminderung des äuſsern Drucks sehr schnell. Auch der Dampf des sich aus dem Oelgas absetzenden Oels wirkt hemmend. GRAHAM. — Der Dampf von Eupion und noch mehr der von Kreosot, in kleiner Menge der Luft beigemengt, vermindert oder hebt das Leuchten. VOGEL. — Der Campherdampf, der Luft beigemengt, wirkt nicht nach GRAHAM, aber nach J. DAVY hemmend. vgl. BERTHOLLET (*J. Polytechn. Cah.* 3. p. 275); J. DAVY (*N. Ed. Phil. J.* 15, 48; auch *Schw.* 68, 384; auch *Ann. Pharm.* 9, 158); GRAHAM (*N. Quart. J. of Sc.* 6, 83; auch *Schw.* 57, 230; Ausz. *Pogg.* 17, 375); VOGEL, *Sohn* (*J. pr. Chem.* 19, 394).

2. Beim Auflösen des Phosphors in erwärmter Salpetersäure. — Hierbei entsteht zugleich Phosphorsäure, um so mehr, je concentrirter die Salpetersäure.

3. Bei der Zersetzung des Dreifach-Chlorphosphors mit Wasser. (*Schem.* 40).

Darstellung. 1. Erhitzt man Phosphor bis zu 100° in einer lufthaltenden engen Glasröhre, so sublimirt er sich als phosphorige Säure, unter gleichzeitiger Bildung von etwas Phosphoroxyd. STEINACHER (*A. Gehl.* 1, 681). Hierbei verfährt BERZELIUS (*Lehrb.* 2, 67) folgendermaſsen: Man schmelzt das eine Ende einer 10 Zoll langen und ½ Zoll weiten Glasröhre bis auf eine Oeffnung von der Gröſse einer dicken Stecknadel zu, biegt die Röhre ½ bis 1 Zoll von diesem Ende entfernt unter einem stumpfen Winkel, bringt ein Stück Phosphor hinein bis nahe an die enge Oeffnung, und erhitzt ihn von Zeit zu Zeit, wobei er mit blasser grünlicher Flamme zu phosphoriger Säure verbrennt, die sich im aufwärts stehenden Theil der Röhre verdichtet. — 2. Phosphor, in höchst verdünnter Luft erhitzt, bildet nach H. DAVY Phosphorsäure, phosphorige Säure und Phosphoroxyd.

Eigenschaften. Weiſse, sehr voluminose, leicht verdampfbare und sublimirbare Flocken, von knoblauchartigem Geruch, saurem, eigenthümlich stechendem Geschmack, feuchtes Lackmuspapier stark röthend, nicht aber das trockene. STEINACHER.

	Berechnung.		Davy.	Berzelius.	Dulong.	Thomson.
P	31,8	56,99	56	56,524	57,18	60
3 O	24	43,01	44	43,476	42,82	40
PO^3	55,8	100,00	100	100,000	100,00	100

(P^2O^3 = 2 . 196,14 + 3 . 100 = 692,28. Berzelius.)

Zersetzungen. 1. Die mit Wasser verbundene Säure zerfällt bei einer gröſsern Concentration unter Zersetzung des Wassers in nicht entzündliches Phosphorwasserstoffgas und in zurückbleibendes Phosphorsäurehydrat, und zeigt daher beim Erhitzen an der Luft unter Entwicklung sich entzündender Blasen ein glänzendes Verbrennen. H. Davy. ($4 PO^3 + 9 HO = 6 HO, 3 PO^5 + PH^3$). — 2. Beim Auflösen von Zink oder Eisen in der Säure entsteht ebenfalls Phosphorwasserstoffgas und ein phosphorsaures Salz. Berzelius. — 3. Durch schweflige Säure (s. diese).

Verbindungen. a. Mit Wasser. Die trockne Säure zieht die Feuchtigkeit der Luft unter solcher Wärmeentwicklung an, dass sie sich entzündet. Berzelius.

α. *Hydrat der phosphorigen Säure.* — Man zersetzt Dreifach-Chlorphosphor durch Wasser, und verjagt die erzeugte Salzsäure nebst dem überschüssigen Wasser durch gelindes Abdampfen. H. Davy. — Statt erst den Chlorphosphor zu bereiten, füllt man einen 12 Zoll hohen, und höchstens 1 Zoll weiten Cylinder zu $\frac{1}{4}$ mit Phosphor, zu $\frac{3}{4}$ mit Wasser, erwärmt ihn bis zum Schmelzen des Phosphors, leitet mittelst eines bis auf den Boden des Cylinders gehenden Gasentwicklungsrohrs (mit Wasser gewaschenes) Chlorgas langsam hinzu, welches mit dem Phosphor unter Feuerentwicklung Dreifach-Chlorphosphor bildet, der dann wieder durch das darüber stehende Wasser zersetzt wird. Das Wasser wird, wenn es mit Säure gesättigt ist, durch frisches ersetzt, unter Zusatz von Phosphor, denn bei zu wenig Phosphor bildet sich Fünffach-Chlorphosphor und aus diesem Phosphorsäure. Droquet (*J. Chim. med.* 4, 220; Ausz. *Pogg.* 12, 628).

Nach möglichst starkem Abdampfen in einer Retorte bei abgehaltener Luft oder im Vacuum über Kalihydrat, bleibt das Hydrat als ein dicker, nicht krystallisirender Syrup, welcher 72,46 Säure auf 27,54 Wasser hält. Dieser zerfällt bei allmäligem Erhitzen in 71,62 Proc. Phosphorsäure, 8,91 Phosphorwasserstoffgas und 19,47 Wasser, bei raschem stärkern in 68,04 Phosphorsäure, 10,27 Phosphorwasserstoffgas und 21,69 Wasser. H. Rose.

β. *Krystallisirte phosphorige Säure.* — Man dampft die Lösung zu einem minder dicken Syrup ab, und erkältet, H. Davy, oder fügt zum Hydrat etwas Wasser. H. Rose. — Die Krystalle liefern beim Erhitzen 77 Proc. Phosphorsäurehydrat und 23 Phosphorwasserstoffgas und Wasser. H. Davy.

γ. *Wässrige phosphorige Säure.* — Die krystallisirte Säure zerflieſst an der Luft, und bildet eine farblose, das Wasser an Consistenz und spec. Gewicht übertreffende Flüssigkeit, welche in concentrirtem Zustande bei abgehaltener Luft aufzubewahren ist. Die Lösung schlägt aus Chlorgold, salpe-

tersaurem Silberoxyd und Einfach-Chlorquecksilber das Metall nieder, oder, wenn das Chlorquecksilber vorwaltet, Kalomel.

b. Mit mehreren salzfähigen Grundlagen bildet die phosphorige Säure die *phosphorigsauren Salze, Phosphites;* jedoch ist sie mit mehreren Metalloxyden nicht vereinbar, weil sie dieselben reducirt. Die Affinität der phosphorigen Säure zu den salzfähigen Basen ist gering. Der Geschmack der auflöslichen ist etwas scharf und knoblauchartig. — Nach GRAHAM halten die normalen Salze 1 At. Säure auf 3 At. Basis; aber nach H. ROSE halten die meisten Salze 1 At. Säure auf 2 und einige 1 At. Säure auf 1 At. Basis. Auch sie scheinen nicht wasserfrei erhalten werden zu können. — In der Hitze werden sie alle unter gleichzeitiger Zersetzung des vorhandenen Wassers in Wasserstoffgas und zurückbleibendes phosphorsaures Salz zersetzt; daher sie beim Erhitzen an der Luft mit einem Lichtschein oder mit einer Flamme verbrennen. Die meisten liefern hierbei reines Wasserstoffgas, z. B. $2 BaO, PO^3 + 2 HO = 2 BaO, PO^5 + 2 H$; bei einigen ist dem Wasserstoffgas sehr wenig Phosphor beigemischt. — Das phosphorigsaure Manganoxydul und Bleioxyd, welche nach hinreichendem Trocknen nicht genug Wasser zu dieser Zersetzung behalten, zerfallen in ein Gemenge von viel Wasserstoffgas und wenig Phosphorwasserstoffgas, und in eine Verbindung von 10 At. Basis mit 4 Phosphorsäure. $10 PbO, 5 PO^3 + 5 HO = 10 PbO, 4 PO^5 + PH^3 + 2 H$; von dem PH^3 zersetzt sich ein Theil durch die Hitze in seine Bestandtheile, daher sich auch Phosphor sublimirt. H. ROSE. — Die phosphorigsauren Salze nehmen bei gewöhnlicher Temperatur aus der Luft keinen Sauerstoff auf; dagegen werden sie oxydirt und in phosphorsaure Salze verwandelt durch Salpetersäure, durch wässriges Chlor, durch mehrere Metalloxyde, welche dabei reducirt werden, und, in der Hitze, durch chlor- und salpetersaure Salze, mit denen sie verpuffen. vgl. GAY-LUSSAC (*Ann. Chim. Phys.* 1, 212). Sie verändern sich nicht beim Kochen mit Kali und entwickeln kein Wasserstoffgas. Sie fällen aus wässrigem Einfach-Chlorkupfer das Metall, jedoch nur beim Kochen. H. ROSE. Sie fällen aus Sublimatlösung Kalomel und aus salpetersaurem Silberoxyd und aus Chlorgold das Silber und Gold, ersteres in der Kälte braunschwarz, beim Kochen schwarz. — Viele einfach-phosphorigsaure Salze sind nicht in Wasser löslich, werden es jedoch oft durch überschüssige Säure. Die in Wasser löslichen fällen Baryt- und Kalk-Wasser, so wie die Salze der erdigen Alkalien, Erden und schweren Metalloxyde (am leichtesten die Bleisalze), theils schon in der Kälte, theils, besonders bei gröfserer Verdünnung, erst beim Erwärmen. Sie fällen nicht ein hinreichend verdünntes Gemisch von Bittersalz, Salmiak und Ammoniak. (Unterschied von den phosphorsauren Salzen.) H. ROSE.

c. Mit Weingeist und andern organischen Flüssigkeiten.

Pelletier's *phosphorige Säure, Unterphosphorsäure, phosphatische Säure, Acide phosphatique.* — Man erhält sie durch das langsame Verbrennen des Phosphors, indem man nach Pelletier (*Crell. Ann.* 1796, 2, 447), einzelne Phosphorstangen in 1 Zoll lange, unten und oben offene, unten jedoch trichterförmig zugespitzte Glasröhren bringt, die sich in einem Trichter befinden; der Trichter steckt in einer Flasche, die auf einem wasserhaltenden Teller steht; das Ganze ist mit einer Glasglocke bedeckt, jedoch so, dass äufsere Luft, die keine zu hohe Temperatur haben darf, wenn nicht Schmelzung und Entzündung des Phosphors erfolgen soll, hinzutreten kann. Die sich in der Flasche sammelnde Säure beträgt das 3fache vom angewandten Phosphor, lässt sich jedoch durch gelindes Abdampfen noch concentrirter erhalten. — Bucholz legt die Phosphorstücke auf den höhern Theil einer flachen geneigten Schale, und stellt diese in den Keller, bei höchstens 10°, so dass die gebildete Säure, welche mehr als das 5fache des Phosphors beträgt, in den niedrigern Theil abfliefst. — Die so erhaltene wässrige Säure erscheint als ein schwerer, klebriger Syrup von schwachem Knoblauchgeruch und sehr saurem Geschmack, beim Erhitzen Phosphorwasserstoffgas entwickelnd, mit gröfseren Mengen Wassers unter Wärmeentwicklung verbindbar. — Arsenhaltender Phosphor liefert eine mit arseniger Säure verunreinigte phosphatische Säure, welche sogleich durch Hydrothion gefällt wird, und mit Zink und Salzsäure Arsenwasserstoffgas entwickelt, und welche beim Erhitzen für sich bis zur Entwicklung des Phosphorwasserstoffgases das Arsen in schwarzen Metallblättchen ausscheidet. A. Vogel (*J pr. Chem.* 13, 55). — Diese Pelletier'sche Säure kann entweder als eine eigene Oxydationsstufe des Phosphors, welche zwischen phosphoriger Säure und Phosphorsäure liegt, oder auch als ein blofses Gemisch von phosphoriger und Phosphorsäure betrachtet werden.

	Berechnung.		Thénard.	Dulong.	oder:	Berechnung.	
2 P	62,8	46,59	47	47,85	PO^3	55,8	16,34
9 O	72	53,41	53	52,15	4 PO^5	285,6	83,66
P^2O^9	134,8	100,00	100	100,00	P^5O^{23}	341,4	100,00

Für die erste Ansicht spricht, dass nach Dulong diese Säure immer gleichviel Sauerstoff enthalten, und sich bei längerem Aussetzen an die Luft nicht weiter oxydiren und in Phosphorsäure verwandeln soll. Da sie jedoch, mit Salzbasen vereinigt, keine eigenthümliche Salze liefert, sondern phosphorigsaure und phosphorsaure Salze, so ist die letztere Ansicht wahrscheinlicher. Die sich beim langsamen Verbrennen des Phosphors zuerst erzeugende phosphorige Säure scheint sich so lange weiter zu oxydiren, bis sich 4 At. Phosphorsäure auf 1 At. phosphorige erzeugt hat. — Leverrier (*Ann. Chim. Phys.* 65, 278) hält es für möglich, dass die phosphatische Säure eine Verbindung von Phosphorsäure mit Phosphoroxyd ist.

D. Phosphorsäure. PO^5.

Knochensäure, Acide phosphorique, Acidum phosphoricum.

Vorkommen. Im Mineralreich mit Kalk, Bittererde, Ceroxydul, Yttererde, Alaunerde und den Oxyden des Urans, Mangans, Eisens, Blei's und Kupfers verbunden; in den organischen Reichen, besonders im Thierreich, mit Ammoniak, Kali, Natron, Kalk, Bittererde und Eisen. — Alle phosphorsaure Salze des Mineralreichs halten die gewöhnliche Phosphorsäure. Boussingault (*Ann. Chim. Phys.* 55, 185). Der Schluss, dass sie daher bei keiner hohen Temperatur gebildet sein können, ist jedoch für diejenigen, welche auf 1 At. Säure 3 Basis halten, unzulässig.

Der Phosphor zeigt unter folgenden Umständen die rasche Verbrennung bei gewöhnlicher Temperatur der Umgebung:

α. Wenn gröfsere Mengen der Luft dargeboten werden, wo zuerst die langsame Verbrennung eine geringe Temperaturerhöhung bewirkt, diese die langsame Verbrennung steigert, diese wieder die Temperatur u.s.w., bis der Phosphor die zur raschen Verbrennung nöthige Temperatur erreicht. Nach HÜNEFELD (*J. pr. Chem.* 7, 233) entzündet sich ein Phosphorstück, in zartes weifses Fliefspapier (welches vielleicht die Abkühlung hindert) locker eingewickelt oder mit der frischen Schnittfläche darauf gelegt, bei 20° in einigen Minuten, nach vorhergegangenem Schmelzen der Ecken.

β. Je feiner vertheilt der Phosphor für sich oder durch Mengung mit andern pulverigen Stoffen ist, je rascher daher vermöge vermehrter Berührungsfläche die langsame Verbrennung erfolgen kann, desto rascher entflammt er sich. Fein granulirter Phosphor entzündet sich nach dem Trocknen rasch an der Luft. Papier, mit einer Auflösung des Phosphors in Schwefelkohlenstoff getränkt, entzündet sich nach Verdunstung des letzteren, weil der Phosphor fein vertheilt auf dem Papier zurückbleibt. Auch mehrere *Phosphorfeuerzeuge* gehören hierher. Sie enthalten zugleich oft Stoffe beigemengt, welche die Feuchtigkeit der Luft unter Wärmeentwicklung absorbiren, und dadurch die Entzündung begünstigen. — Hierher gehören folgende: Man erhitzt in einem kleinen Glaskolben Phosphor über den Schmelzpunct und bläst mittelst des Löthrohrs unter beständigem Schütteln mehrmals Luft ein. So entsteht ein rothes Gemeng von Phosphor, Phosphoroxyd, phosphoriger und Phosphorsäure. Diese Säuren befördern durch das begierige Anziehen des Wasserdampfs die Entzündung des Phosphors. Das Phosphoroxyd wirkt blofs mechanisch, durch Zertheilung des Phosphors. Schmelzender Phosphor, mit Phosphoroxyd gemengt, liefert nach PELOUZE (*J. Chim. med.* 8, 533) ebenfalls ein Feuerzeug. Auch erhält man Feuerzeuge, wenn man in einem Kölbchen Phosphor mit gebrannter Bittererde oder gepulvertem gebrannten Kalk bis zum Schmelzen erhitzt und durch einander schüttelt. — SALTZER (*Kastn. Arch.* 19, 120) schmelzt in einem Kölbchen 30 Gran Phosphor mit 10 Gran Wachs zusammen, bläst mit dem Blasbalg so viel Luft ein, dass sich der Phosphor entflammt, und durch die höhere Temperatur inniger mit dem Wachs mengt, und verschliefst dann. — BENEDIX (*Schw.* 60, 129) schmelzt und arbeitet durch einander: 1 Th. feines Korkpulver, 1 gelbes Wachs, 4 Phosphor und 8 Steinöl, welches frei von Terpenthinöl sein muss. Die Masse entzündet sich bei 20°; bei niedriger Temperatur muss man anhauchen.

γ. Je verdünnter die Luft, desto lebhafter ist die langsame Verbrennung, und desto leichter geht diese daher in die rasche über, besonders wenn der Phosphor mit lockeren Körpern umgeben ist, die seine Abkühlung hindern. Wenn Phosphor mit Baumwolle, Harz- oder Schwefel-Pulver bedeckt ist, und die umgebende Luft durch die Luftpumpe rasch verdünnt wird, so entzündet er sich bei der gewöhnlichen Temperatur. VAN MARUM (*Gren. N. J. d. Phys.* 3, 96) und VAN BEMMELEN (*A. Gehl.* 2, 252, *N. Gehl.* 1, 144 und *Gilb.* 59, 268). MEYLINK (*Repert.* 46, 489). — Nach BACHE (*Sill. Amer J.* 18, 372, auch *Pogg.* 23, 151, auch *Schw.* 63, 487) bedarf es keiner Umgebung mit verschiedenen Pulvern, um die Entflammung durch Luftverdünnung zu bewirken, doch begünstigen sie dieselbe, und zwar nicht blofs das Pulver von Schwefel oder Harz, sondern auch das von Kohle, Boraxsäure, Kalihydrat, Barythydrat, Kalk, kohlensaurem Kalk, Bittererde, Salmiak, Kochsalz, Chlorcalcium, Salpeter, Flussspath, Kieselerde, Arsen, Antimon, Braunstein u. s. w. Thierische Kohle und Lampenschwarz wirken so kräftig (Abkühlung hindernd), dass sich der damit bei 15,5° an der freien Luft bestreute Phosphor ebenfalls entflammt.

Umgekehrt hemmt ein verstärkter äufserer Druck die Entflammung. Erhitzt man Phosphor in einer verschlossenen Retorte bis zum Entflammen, so bewirkt der durch die Hitze vermehrte Druck der Luft, dass die Flamme verlischt; beim Oeffnen der Retorte erscheint sie wieder. J. DAVY.

Bildung. 1. Aus Phosphor. a. Die Phosphorsäure erzeugt sich, sobald Luft oder Sauerstoffgas in hinreichender Menge vorhanden sind, bei der *raschen Verbrennung* des Phosphors. Dieselbe erfolgt ungefähr bei 60°, und zwar in der Luft mit gelbem, im Sauerstoffgas mit blendendem, weifsen Lichte, unter heftiger Wärmeentwicklung. Das Product ist Phosphorsäure, die theils als ein weifser, im Finstern leuchtender Nebel sich erhebt, und in Flocken anlegt, theils verglast, mit Phosphoroxyd gemengt, am Verbrennungsorte zurückbleibt. Häufig erzeugt sich nach DAVY zugleich phosphorige Säure.

b. Der Phosphor verwandelt sich in Phosphorsäure, indem er folgenden Substanzen den Sauerstoff entzieht: der an ein fixes Alkali gebundenen Kohlensäure, in mäfsiger Glühhitze, unter Feuerentwicklung (indem man in das verschlossene Ende einer Glasröhre ein Stück Phosphor bringt, in ihren mittleren Theil ein kohlensaures fixes Alkali, dieses zum Glühen erhitzt, darauf den Phosphor durch angebrachte Hitze in Dampf verwandelt), der concentrirten Schwefelsäure, der unterchlorigen und chlorigen Säure, dem Stickoxydul, dem Stickoxyd, der Untersalpeter- und Salpeter-Säure, den iod-, überiod-, brom-, chlor-, überchlor-, und salpeter-sauren Salzen, und den meisten Metalloxyden und Metallsäuren, unter Bildung von Phosphormetall und phosphorsaurem Metalloxyd.

2. Aus Phosphoroxyd. Es oxydirt sich langsam an der feuchten Luft, entflammt sich erst über 300°, und wird durch Vitriolöl, Salpetersäure, chlorsaures oder salpetersaures Kali, Kupferoxyd und die Salze des Eisenoxyds, Kupferoxyds und Silberoxyds in Phosphorsäure verwandelt. PELOUZE, LEVERRIER.

3. Aus unterphosphoriger Säure, welche sowohl durch Erhitzen (S. 564), als durch Zusammenbringen mit wässerigem Iod oder Chlor, mit unterchloriger oder Salpeter-Säure, und mit Quecksilber-, Gold- oder Silber-Oxyd in Phosphorsäure verwandelt wird.

4. Aus phosphoriger Säure. Durch Verbrennen der wasserfreien oder concentrirten an der Luft (S. 569); durch längeres Aussetzen der verdünnten an die Luft; durch Vitriolöl, Chlor, unterchlorige Säure, Salpetersäure, und Salze des Quecksilbers, Silbers oder Goldes.

Darstellung. Die Phosphorsäure lässt sich im trocknen Zustande blofs durch rasches Verbrennen des Phosphors in trockner Luft oder trocknem Sauerstoffgas erhalten. — 1. Man entzündet einige Gran Phosphor in einer Porcellantasse, die auf einer Schüssel steht und stülpt eine Glasglocke von 2—300 C. Zoll Inhalt darüber; die Flocken der erzeugten Säure bedecken die Wandungen der Glocke und der Schüssel. Nach Erneuerung der Luft lassen sich

neue Mengen von Phosphor verbrennen. BERZELIUS (*Lehrb.* 2, 59). — 2. Eine Glaskugel mit 3 Mündungen steht durch die eine horizontale mit einer weiten mit Chlorcalcium gefüllten, am andern Ende der Luft dargebotenen Röhre in Verbindung; aus der andern horizontalen Mündung der Kugel geht ein gebogenes Glasrohr in den einen Tubulus einer Woulfeschen Flasche; vom andern Tubulus derselben steigt ein Blechrohr in die Höhe, welches, mit einem weitern, durchlöcherten Blechrohr umgeben, mit glühenden Kohlen, die man in das weitere Rohr legt, erhitzt werden kann. Dieses bewirkt einen fortwährenden Luftzug durch die Chlorcalciumröhre in den Ballon, und von da durch die Woulfesche Flasche in das Blechrohr. Die dritte aufrecht gehende Mündung der Kugel endlich hält ein Porcellanrohr, an dessen unterm Theile eine Schale hängt, in welcher der Phosphor, den man von Zeit zu Zeit durch das (mit einem Stöpsel zu verschliefsende) obere Ende der Porcellanröhre in die Schale wirft, zu verbrennen hat. Ist genug Phosphor verbrannt, so nimmt man die 3 Röhren aus den 3 Mündungen der Kugel, verschliefst diese, schüttelt die Säure los, und bringt sie schnell in ein trocknes, gut verschlossnes Glas. DELALANDE (*Ann. Chim. Phys.* 76, 117, auch *J. pr. Chem.* 23, 300). — 3. Man stellt auf eine grofse Porcellanschale einen Porcellantiegel, setzt auf diesen eine kleine Porcellanschale mit einigen Stücken Phosphor, und stülpt darüber eine grofse tubulirte Glasglocke. Durch den Stöpsel, der den Tubulus schliefst, geht eine enge gekrümmte und eine weite gerade Röhre ins Innere. Durch erstere wird das sich aus chlorsaurem Kali entwickelnde, oder das im Gashalter befindliche, durch ein Chlorcalciumrohr zu trocknende, Sauerstoffgas zugeführt; durch die gerade Röhre wird der Phosphor mittelst eines glühenden Drathes entzündet, und, wenn er verbrannt ist, durch frische Phosphorstücke, die man hinabfallen lässt, ersetzt. Wenn die Glocke zu heifs wird, wartet man einige Zeit. Die flockige Säure, welche mehr als das Doppelte vom angewandten Phosphor beträgt, wird mit einem Löffel zusammengekehrt und in die Flasche gefüllt. MARCHAND (*J. pr. Chem.* 16, 373). — 4. Man bringt Phosphor auf eine Porcellanschale, bedeckt ihn mit einem Trichter, welcher zur Seite ein Loch hat, durch welches man den Phosphor entzünden und frische Stücke eintragen kann, verbindet den Trichter durch eine Schenkelröhre mit einer Woulfeschen Flasche, welche Wasser hält, und diese mittelst einer zweiten Röhre mit dem Aspirator (S. 490), durch welche ein Luftstrom veranlasst wird. Die Säure, welche mit etwas phosphoriger gemengt ist, sammelt sich unter dem Trichter und in der Schenkelröhre. BRUNNER (*Pogg.* 38, 267).

Eigenschaften. Die bei der Verbrennung sublimirte Säure erscheint in schneeweifsen Flocken, die am Verbrennungs-

orte gebliebene als eine glasige Masse. Sie schmilzt in der Rothglühhitze, und verflüchtigt sich nach DAVY (*Ann. Chim. Phys.* 10, 218) noch unter der Weifsglühhitze. — Ohne Geruch; nicht ätzend; von stark und angenehm saurem Geschmack, Lackmus stark röthend. Erzeugt mit Baryt-, Strontian- oder Kalk-Wasser weifse Flocken, die sich in einem Ueberschuss der Säure auflösen.

	Berechnung.		LAVOISIER.	THOMSON.	H. DAVY.	BERZELIUS.	DULONG.	VAL. ROSE.
P	31,4	43,98	39,35	42,86	42,6	43,936	44,923	46,5
5O	40	56,02	60,65	57,14	57,4	56,064	55,077	53,5
PO^5	71,4	100,00	100,00	100,00	100,0	100,000	100,000	100,0

(P^2O^5 = 2 . 196,14 + 5 . 100 = 892,28. BERZELIUS.)

Die Phosphorsäure wird in der Glühhitze zersetzt durch Kohle unter Bildung von Kohlenoxyd; durch Kalium, Natrium (durch diese unter Feuerentwicklung), Zink, Eisen, und einige andere Metalle in Phosphormetall und in Metalloxyd oder phosphorsaures Metalloxyd.

Verbindungen. Die Phosphorsäure kommt in 3 isomeren (oder polymeren?) Zuständen vor (S. 104 u. 463), als Metaphosphorsäure oder *a* Phosphorsäure = aPO^5, von welcher 1 At. blofs 1 At. Basis aufnimmt, als Pyrophosphorsäure oder *b* Phosphorsäure = bPO^5, welche 2 At. Basis, und als gewöhnliche Phosphorsäure, oder *c* Phosphorsäure = cPO^5, welche 3 At. Basis verlangt. Die durch rasche Verbrennung des Phosphors erhaltene Säure ist Metaphosphorsäure, die andern 2 Zustände kennt man nicht für sich, blofs in Verbindung mit Wasser oder Basen. Welchen der 3 Zustände die Phosphorsäure annimmt, hängt von der Menge von Wasser oder Basis ab; fehlen dieselben, oder sind sie blofs zu 1 At. vorhanden, so hat man Metaphosphorsäure; diese geht bei 2 At. Basis, besonders in höherer Temperatur, in Pyro- und bei 3 und mehr At. Basis in gewöhnliche Phosphorsäure über. Umgekehrt verwandeln sich letztere 2, wenn man ihnen Wasser oder Basis entzieht, in die erstere. — Diese Verschiedenheiten lassen sich entweder aus einer Isomerie, oder aus einer Polymerie erklären (S. 104). Je nach der Zahl der Atome von Basis oder Wasser scheinen sich die Sauerstoff- und Phosphor-Atome auf verschiedene Weise an einander zu lagern, und dadurch eine Säure von verschieden grofser Sättigungscapacität zu bilden. — Nach GRAHAM's Ansicht (*Ann. Pharm.* 29, 19) dagegen gibt es nur Eine Phosphorsäure; wenn sich diese nur mit 1 At. Wasser innig verbunden hat, so kann sie durch Substitution (S. 37) auch nur 1 At. Basis aufnehmen; hat sie aber einmal 2 oder 3 At. Wasser innig gebunden, so treten auch an dessen Stelle 2 oder 3 Basis. — Warum bindet aber die trockne Säure, in viel Wasser gelöst, nur 1 At. Wasser innig und nicht 2 oder 3, wenn sie sich nicht in einem besondern Zustande befindet?

a. Verbindungen mit Wasser:

Metaphosphorsäurehydrat. Phosphorglas. Man dampft die wässrige Lösung einer der 3 Säuren in einem Platin-

tiegel so lange ab, bis der Wassergehalt des Rückstandes nicht weiter abnimmt. Mit den letzten Antheilen Wasser verflüchtigt sich auch Säure.) Die syrupähnliche Flüssigkeit gesteht beim Erkalten zu einem wasserhellen Glase, in der Rothglühhitze als Ganzes verdampfbar.

	Berechnung.		H. Rose.	Peligot.	Dulong.	Bertholett, ungefähr.
aPO^5	71,4	88,81	92,7 bis 90,52	87,45	82,92	75
HO	9	11,19	7,3 — 9,48	12,55	17,08	25
HO,aPO^5	80,4	100,00	100,0 —100,00	100,00	100,00	100

Der in den verschiedenen Analysen gefundene ungleiche Wassergehalt ist davon abzuleiten, dass das Abdampfen verschieden weit fortgesetzt wurde. Berthollets Hydrat scheint das der Pyrophosphorsäure gewesen zu sein; Peligot hatte sein Hydrat bis zum Glühen erhitzt; Rose's Analysen zeigen, dass bei starkem Abdampfen ein Gemisch von Hydrat mit trockner Säure bleibt.

Wässrige Metaphosphorsäure. Die durch Verbrennen erhaltene trockne Säure zerfliefst rasch an der Luft; in Wasser löst sie sich unter Wärmeentwicklung, doch sind nach Berzelius erst nach 1 Stunde sämmtliche Flocken gelöst. Das Hydrat zerfliefst an der Luft; mit Wasser übergossen, zerspringt es nach Berzelius mit Heftigkeit in kleine Stücke, die in die Höhe geschleudert werden, und die Lösung erfolgt langsam. Auch wenn man metaphosphorsaures Natron, in Wasser gelöst, durch essigsaures Bleioxyd fällt, und das im Wasser vertheilte, metaphosphorsaure Bleioxyd durch Hydrothion zersetzt und filtrirt, erhält man dieselbe Lösung. Graham. — Dieselbe fällt den salzsauren Baryt oder Kalk, das salpetersaure Silberoxyd und die Eiweifslösung weifs, auch schlägt sie nach Graham aus Kalilauge ein schwer lösliches Salz nieder. 1 Th. trockne Phosphorsäure, in 10000 Th. Wasser gelöst, röthet Lackmus und fällt Kalkwasser oder Bleizucker sogleich; in 20000 Wasser gelöst, erst nach ½ Stunde. Harting (*J. pr. Chem.* 22, 48). — Bei mehrtägigem Stehen und schneller beim Kochen verliert nach Graham die Auflösung diese Eigenschaften, und verwandelt sich sogleich in gewöhnliche, nicht erst in Pyrophosphorsäure, indem das im Ueberschuss einwirkende Wasser die Säure bestimmt, den Zustand der gewöhnlichen anzunehmen, in welchem sie die gröfste Menge Wasser (3 At.) innig zu binden vermag.

Pyrophosphorsäurehydrat. Durch Abdampfen der wässrigen gewöhnlichen Phosphorsäure in einer Platinflasche, bis ihre Temperatur auf 213° gestiegen ist, erhält man eine Säure, welche 23 Proc. (2⅓ At.) Wasser hält. s. u. Graham. In diesem Zustande möchte sie als ein weiches Glas erscheinen. Peligot erhielt sie in undurchsichtigen, undeutlichen Krystallen, dem Krümelzucker ähnlich. Geschmolzene Phosphorsäuse wurde in einer Flasche mehrere Jahre sich selbst überlassen, und lieferte durch Anziehen von Wasser zu oberst durchsichtige Krystalle vom Hydrat der gewöhnlichen Phosphorsäure, darunter eine Mutterlauge

von 1,7 spec. Gew. und zu unterst obige Krystalle des Pyrophosphorsäurehydrats. (*Ann. Chim. Phys.* 73, 286; auch *J. pr. Chem.* 21, 169).

	Berechnung.		PELIGOT.
bPO^5	71,4	79,87	76,97
2 HO	18	20,13	23,03
2HO,bPO^5	89,4	100,00	100,00

Den untersuchten Krystallen war noch etwas Hydrat der gewöhnlichen Phosphorsäure beigemischt. PELIGOT.

Wässrige Pyrophosphorsäure. Man fällt in Wasser gelöstes pyrophosphorsaures Natron durch Bleizucker, zersetzt das gefällte und gewaschene pyrophosphorsaure Bleioxyd nach dem Vertheilen in Wasser durch Hydrothiongas, und filtrirt vom Schwefelblei ab. — Diese Lösung fällt salpetersaures Silberoxyd weifs, erdig, fällt dagegen nicht salzsauren Baryt oder Kalk, und Eiweifslösung. Die wässrige Säure, auch die verdünnte, bleibt nach GRAHAM bei ½jährigem Aufbewahren unverändert, aber beim Erhitzen wird sie zu gewöhnlicher.

Hydrat der gewöhnlichen Phosphorsäure. *Krystallisirte Phosphorsäure.* Die wässrige gewöhnliche Phosphorsäure, zu einem dünnen Syrup abgedampft und ruhig hingestellt, krystallisirt nach SÜERSEN (*Scher. J.* 8, 125), STEINACHER (*A. Gehl.* 1, 577) und STROMEYER (*Grundr. d. theor. Chem.* 1, 248) in geraden schwach geschobenen, 4seitigen und in breitgedrückten 6seitigen Säulen, mit 4 Flächen zugespitzt, leicht spaltbar nach den Seitenflächen der rhombischen Säule. Die Krystalle sind wasserhell, hart und spröde.

	Berechnung.		BRANDES.	PELIGOT.
cPO^5	71,4	72,56	72,205	71,6
3 HO	27	27,44	27,795	28,4
3HO,cPO^5	98,4	100,00	100,000	100,0

Bei 149° verliert das Hydrat noch kein Wasser, bei 160° sehr langsam. Dampft man es in einer Platinflasche bei 213° ab, bis es fast nichts mehr verliert, so hält es noch 23,02 Proc. (ungefähr 2⅗ At.) Wasser und ist gröfstentheils in Pyrophosphorsäure umgewandelt, denn es gibt, in Wasser gelöst und mit Natron versetzt, viele Krystalle von pyro- und wenige von gewöhnlich phosphorsaurem Natron. Noch ehe bei stärkerm Erhitzen der Wassergehalt unter 21,91 Proc. (2 At.) gefallen ist, bildet sich ein wenig Metaphosphorsäure; ihre Menge beträgt viel, wenn durch Erhitzen über den Schmelzpunct des Bleies hinaus die Wassermenge auf 18,7 Proc. verringert ist. GRAHAM. — Beim Glühen der Phosphorsäure im offenen Tiegel verflüchtigt sich mit dem Wasser viel Säure, im bedeckten nicht; nach schwächerm Glühen stellt sie beim Erkalten ein weiches Glas dar, ungefähr 20 Proc. Wasser haltend, nach stärkerm ein hartes Glas (Metaphosphorsäure) mit 10 Proc. Wassergehalt. BERZELIUS (*Lehrb.* 2, 64). — In einer offnen Platinschale kann das reine Phosphorsäurehydrat vollständig verdampfen H. ROSE.

Wässrige gewöhnliche Phosphorsäure. *Darstellung* 1. Aus Phosphor. — a. Man verbrennt nach und nach gröfsere Mengen von Phosphor unter der Glasglocke nach der Weise

von BERZELIUS oder von BRUNNER (S. 574), spült die Phosphorsäure mit Wasser zusammen, dampft die Lösung, um Phosphoroxyd und phosphorige Säure in Phosphorsaure zu verwandeln, mit etwas Salpetersäure ab, und entfernt die überschüssige Salpetersäure durch stärkeres Abdampfen. Oder man verbrennt nach FUNCKE (*N. Tr.* 8, 2, 84) Phosphor auf einem Löffel in einer Vitriolölflasche, die ein wenig Wasser mit Salpetersäure hält, und dampft ab. LEUBE (*J. pr. Chem.* 2, 276) zerstört die Salpetersäure durch Kochen mit Holzkohle, bis sich kein Stickoxydgas mehr entwickelt, hierbei kann sich aber künstlicher Gerbstoff der Säure beimischen. — Beim Verbrennen hat sich zwar Metaphosphorsäure gebildet, diese geht aber beim Kochen mit Wasser in gewöhnliche über.

b. Man verwandelt Phosphor durch langsames Verbrennen (S. 571) in phosphatische Säure, versetzt diese unter Kochen so lange mit Salpetersäure, als sich Stickoxydgas entwickelt, und verjagt die überschüssige Salpetersäure durch Abdampfen. BUCHOLZ (*Beitr. z. Erweit. d. Chem.* 1, 69).

c. Man erhitzt Phosphor mit verdünnter Salpetersäure, durch welche er unter Entwicklung von Stickoxydgas theils als phosphorige, theils als Phosphorsäure gelöst wird, dampft die Flüssigkeit ab, wo bei einer gewissen Concentration die noch vorhandene Salpetersäure die phosphorige Säure in Phosphorsäure verwandelt, fügt noch so viel Salpetersäure hinzu, bis sich kein Stickoxydgas mehr entwickelt, und dampft so weit ab, dass die unzersetzt gebliebene Salpetersäure verflüchtigt wird. — Die Auflösung des Phosphors in der Salpetersäure wird in einem Glaskolben, oder besser in einer Retorte vorgenommen, um übergehende Salpeter- und Untersalpeter-Säure, welche Phosphor enthalten (nach WITTSTOCK, weil sich Phosphorwasserstoffgas entwickelt), in der Vorlage sammeln und zurückgiefsen zu können. Das Abdampfen wird in Schalen von Porcellan (deren Glasur von der concentrirten Säure weniger angegriffen wird, als das Glas), oder von Platin vorgenommen. — In concentrirter Salpetersäure kann sich der Phosphor entflammen und man darf in solche den Phosphor blofs in einzelnen Stücken tragen, deren jedesmalige Auflösung man abwartet. Daher ist eine Säure von 1,1 bis höchstens 1,2 spec. Gew. vorzuziehen, mit welcher man sogleich die ganze Phosphormenge ohne Gefahr erhitzen kann; falls das Aufbrausen zu heftig wird, entfernt man das Feuer. 1 Th. Phosphor braucht ungefähr 13 Th. Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. WITTSTOCK. Die Umwandlung der phosphorigen in Phosphorsäure und das damit verbundene Aufbrausen tritt ein, wenn die Flüssigkeit noch ungefähr das achtfache vom angewandten Phosphor beträgt. WITTSTOCK. Beim anfangenden Aufbrausen färbt sich die Flüssigkeit gelb, SCHÖNBEIN (durch Untersalpetersäure ?). — Hört es auf, so fügt man unter fortwährendem Erhitzen so lange Salpetersäure in kleinen Antheilen hinzu, als sie noch Aufbrausen bewirkt. Dampft man endlich die Flüssigkeit so weit ab, dass ihre Temperatur auf 188° steigt, wobei sie das 4fache vom verbrauchten Phosphor beträgt, so ist alle Salpetersäure verjagt. WITTSTOCK. Wofern durch sehr starkes Abdampfen bPO^5 oder aPO^5 erzeugt wurde, lassen sich diese Säuren durch nachheriges Auflösen in Wasser und Kochen wieder in cPO^5 verwandeln. — Hält der Phosphor Arsen, so löst sich dieses anfangs in der Salpetersäure zu arseniger Säure auf. Diese bleibt beim Abdampfen in dem Fall gelöst, dass für die Oxydation der phosphorigen Säure genug Salpetersäure vorhanden ist; fehlt es aber hieran, und entwickelt die noch

übrige phosphorige Säure Phosphorwasserstoffgas, so wird hierdurch das Arsen als ein schwarzes Pulver reducirt, welches sich beim Zusatz von Salpetersäure unter Stickoxydgasentwicklung wieder löst. Man kann daher das Arsen entfernen, wenn man die Flüssigkeit, aus welcher sich das Arsen abgeschieden hat, nach der Verdünnung abfiltrirt, wieder einkocht und noch einigemal mit phosphatischer Säure behandelt, bis sich kein schwarzes Pulver mehr abscheidet. LIEBIG. Da jedoch hierbei viel Phosphor in Gestalt von Phosphorwasserstoffgas verloren geht, so zieht es WITTSTOCK vor, die durch eine hinreichende Menge von Salpetersäure völlig oxydirte und durch starkes Abdampfen von der Salpetersäure befreite Säure in Wasser zu lösen, und, mit Hydrothiongas gesättigt, längere Zeit hinzustellen. Durch die überschüssige Salpetersäure wurde die arsenige Säure in Arsensäure verwandelt, welche durch Hydrothion nur langsam fällbar ist. Daher hat man die Flüssigkeit mit Hydrothiongas zu sättigen, in einer verschlossenen Flasche einige Tage hinzustellen, wenn sie dann nicht mehr nach Hydrothion riecht, wieder damit zu sättigen und hinzustellen u. s. f., bis auch nach mehreren Tagen kein Schwefelarsen mehr gefällt wird, und die Flüssigkeit ihren Geruch nach Hydrothion behält, worauf man sie filtrirt und durch Abdampfen vom Hydrothion befreit. Erwärmen der mit Hydrothion versetzten Säure beschleunigt zwar die Fällung, veranlasst aber nach BÄRWALD die Bildung von Unterschwefelsäure(?). — Die so bereitete Säure ist frei von Ammoniak. L. A. BUCHNER. — vgl. MARTIUS u. KASTNER (*Repert.* 15, 73); BÄRWALD (*Berl. Jahrb.* 33, 2, 113); WITTSTOCK (*Berl. Jahrb.* 33, 2, 125); LIEBIG (*Ann. Pharm.* 11, 260); SCHÖNBEIN (*J. pr. Chem.* 16, 121); L. A. BUCHNER (*Repert.* 66, 215); GIESELER (*N. Br. Arch.* 19, 313).

2. Aus Beinasche. Die weifs gebrannten Ochsenknochen halten nach BERZELIUS in 100: 86 phosphorsauren Kalk, 6 kohlensauren Kalk, 5 Fluorcalcium und 3 phosphorsaure Bittererde; andre Beinasche verhält sich ähnlich. — a. **Man digerirt 100 Th. Beinasche mit ungefähr 96 Vitriolöl, welches mit seiner 10 bis 16fachen Menge Wasser verdünnt ist, seiht die wässrige Phosphorsäure durch Leinen, wäscht den darauf bleibenden schwefelsauren Kalk mit Wasser, dampft die erhaltene Flüssigkeit ab, scheidet sie vom anschiefsenden schwefelsauren Kalk durch Leinen und reinigt sie noch auf verschiedene Weise.** — Das Vitriolöl muss frei von arseniger Säure sein, sonst geht diese in die Phosphorsäure über. Die Digestion der Beinasche mit der verdünnten Schwefelsäure, welche in Porcellan-, Steingut- oder Blei-Gefäfsen unter öfterem Umrühren vorgenommen wird, muss 1 und mehrere Tage dauern, und zuletzt bis zum Kochen gesteigert werden. Auch ungepulverte Beinasche ist anwendbar; sind die Stücke zu einem Brei zergangen, so ist die Zersetzung vollständig. Bei zu wenig Schwefelsäure bleibt phosphorsaurer Kalk in der Phosphorsäure gelöst; und weiterer Zusatz von Schwefelsäure zu der concentrirten Flüssigkeit fällt daraus schwefelsauren Kalk, welcher in der mit Schwefelsäure übersättigten Flüssigkeit fast unlöslich ist. Die überschüssige Schwefelsäure lässt sich durch stärkeres Abdampfen entfernen, aber schwefelsaure Bittererde, welche bei stärkerm Erhitzen unter Austreibung der Schwefelsäure in phosphorsaure übergeht, so wie ein wenig Eisenoxyd, bleibt immer beigemischt. — Bei 90 Vitriolöl auf 100 Beinasche bleibt etwas phosphorsaurer Kalk unzersetzt, bei gleichen Theilen ist etwas Schwefelsäure überschüssig. FUNCKE (*N. Tr.* 8, 2, 3). — LIEBIG (*Ann. Pharm.* 9, 255; 11, 260) wendet gleiche Theile Beinasche und Vitriolöl an, versetzt die vom Gyps geschiedene und weit abgedampfte Phosphorsäure in der Kälte so lange mit Vitriolöl, als sich schwefelsaurer Kalk ausscheidet, seiht die mit Wasser verdünnte Flüssigkeit durch Leinen, presst aus, dampft wieder ab und fügt wieder Vitriolöl hinzu.

bis keine Fällung mehr erfolgt und befreit das Filtrat durch Abdampfen bis zum Glühen von der überschüssigen Schwefelsäure. Der Rückstand ist frei von Kalk und Schwefelsäure, hält aber noch Bittererde, die nur durch Auflösen in Weingeist oder Fällen mit kohlensaurem Ammoniak entfernt werden kann.

Um die aus der Beinasche durch Schwefelsäure erhaltene Phosphorsäure von Kalk und Bittererde möglichst zu befreien, dienen Weingeist oder Ammoniak. — *Reinigung durch Weingeist:* Man schüttelt die zur Syrupdicke abgedampfte Säure mit überschüssigem Weingeist, filtrirt vom Unlöslichen ab, welches Kalk und Bittererde in Verbindung mit Phosphorsäure oder mit Schwefelsäure ist (etwa vorhandene arsenige Säure bleibt gelöst, WACKENRODER), und gewinnt den Weingeist durch Destillation wieder. Hierbei bildet sich etwas Weinschwefelsäure und Weinphosphorsäure, BÜCHNER, LIEBIG (*Ann. Pharm.* 9, 254), daher die Säure bei weiterm Abdampfen gelb wird und ölerzeugendes Gas entwickelt; Glühen der Säure zerstört diese Verbindung unter einer, durch etwas Salpetersäure oder Schwefelsäure zu hebenden Schwärzung der Säure. — Auch kann man käufliche Phosphorsäure aus Knochen in Weingeist lösen unter Zusatz von Schwefelsäure; oder auch das digerirte Gemeng von Beinasche und verdünnter Schwefelsäure sogleich mit Weingeist ausziehen. vgl. TROMMSDORFF (*N. Tr.* 1, 1, 51; 2, 1, 354); TROMMSDORFF, Sohn (*N. Br. Arch.* 11, 229).

Reinigung durch Ammoniak. Man sättigt das von der Zersetzung der Beinasche mit verdünnter Schwefelsäure erhaltene Filtrat mit kohlensaurem Ammoniak, welches drittelphosphorsauren Kalk und phosphorsaures Bittererde-Ammoniak fällt, deren vollständige Ausscheidung durch Erwärmen begünstigt wird. Das durch Abdampfen des Filtrats erhaltene phosphorsaure Ammoniak wird durch längeres glühendes Schmelzen im Platin- oder Porcellan-Tiegel vom Ammoniak befreit. Da hierbei das Hydrat der Metaphosphorsäure bleibt, so ist diese durch Auflösen in Wasser und Kochen wieder in gewöhnliche Säure zu verwandeln. — Aber auch durch langes Glühen lässt sich nach DULONG (*Mem. d'Arcueil.* 3, 444) und BALARD (*Ann. Chim. Phys.* 57, 278) nicht alles Ammoniak austreiben, und in der Weifsglühhitze bildet sich nach DULONG Phosphorplatin. Aufserdem wird bei Anwendung von Porcellantiegeln die Glasur stark angegriffen, deren Alkali und Erden die Säure verunreinigen, und bei Anwendung von Platintiegeln muss alle Kohle und daher auch alle organische Materie auf das Sorgfältigste abgehalten werden, weil sich sonst Phosphor reducirt, und mit dem Platin zu leicht schmelzbarem Phosphorplatin vereinigt, wodurch der Tiegel durchlöchert wird.

b. Man löst die Beinasche in der möglich kleinsten Menge Salpetersäure, mischt die noch heifse Lösung mit essigsaurem Bleioxyd, digerirt das gefällte phosphorsaure Bleioxyd einige Stunden mit der Flüssigkeit, die etwas überschüssiges essigsaures Bleioxyd enthält, um den in kleiner Menge niedergerissenen phosphorsauren Kalk zu zersetzen, wäscht das phosphorsaure Bleioxyd auf dem Filter mit kochendem Wasser völlig aus, trocknet und glüht es, um etwa vorhandene organische Materien zu zerstören, und zersetzt 100 Th. desselben durch Digestion mit 33,25 Vitriolöl und 400 Wasser, filtrirt, dampft ab, entfernt die Schwefelsäure durch Glühen im Platintiegel, löst den Rückstand in Wasser und fällt das Bleioxyd durch Hydrothiongas. BERZELIUS (*Lehrb.* 2, 61).

Verunreinigungen der Phosphorsäure. Phosphorige Säure: Sie fällt aus Sublimatlösung Kalomel; sie fällt salpetersaures Quecksilberoxydul nicht gelbweifs, sondern schwärzlich; sie fällt, mit schwefliger Säure erwärmt, Schwefel; sie entwickelt im Apparat von MARSH (s. Arsen) mit

Zink und verdünnter Schwefelsäure Phosphorwasserstoffgas. — *Metaphosphorsäure:* Sie gibt mit salpetersaurem Baryt oder Silberoxyd einen weifsen, in Salpetersäure löslichen Niederschlag. — *Schwefelsäure:* Sie gibt mit Barytsalzen einen nicht in Salzsäure löslichen Niederschlag. — *Salpetersäure:* Sie entfärbt Indiglösung beim Erhitzen; sie entwickelt beim Erhitzen mit Kupfer oder Quecksilber Stickoxydgas; sie gibt, mit Kalk übersättigt, filtrirt und abgedampft, salpetersauren Kalk. — *Ammoniak:* Dieses entwickelt sich beim Uebersättigen mit Kali oder Kalk. — *Kalk:* Sie wird durch Ammoniak gefällt; bei Gegenwart von Metaphosphorsäure bleibt jedoch das Gemisch klar, weil der metaphosphorsaure Kalk in metaphosphorsaurem Ammoniak löslich ist, und wird erst nach einigen Tagen im Verhältniss, als sich cPO^5 bildet, opalisirend, LIEBIG; aber Kleesäure fällt den Kalk aus dem Gemisch. — *Bittererde:* Fällung durch Ammoniak, besonders beim Erwärmen. — *Arsenige Säure:* Sie wird durch Hydrothion sogleich gelb gefällt. — *Arsensäure:* Die mit Hydrothion gesättigte Säure gibt in einer verschlossenen Flasche nach 1 oder mehreren Tagen einen gelben Niederschlag; wurde sie zuvor mit schwefliger Säure gekocht, sogleich. Auch dient für arsenige und Arsen-Säure der Apparat von MARSH. — *Eisenoxyd:* Sie röthet Schwefelcyankalium. — *Bleioxyd* oder *Kupferoxyd:* Sie wird nach hinreichender Verdünnung durch Hydrothion schwarzbraun gefällt. (Die Angabe von RUNZLER (*Br. Arch* 3, 208), dass das Blei durch Hydrothion aus Phosphorsäure nicht gefällt werde, ist nicht gegründet).

Die wässrige Phosphorsäure hat in concentrirter Gestalt Syrupdicke. 100 Th. derselben halten nach DALTON bei 1,85 spec. Gew. 50, bei 1,6 spec. Gew. 40, bei 1,39 sp. G. 30, bei 1,23 sp. Gw. 20 und bei 1,1 sp. Gw. 10 Th. Säure. Sie fällt Baryt-, Strontian- und Kalk-Wasser und Bleizuckerlösung weifs, fällt nicht den salzsauren Baryt und Strontian und das Eiweifs, und gibt mit salpetersaurem Silberoxyd bei Zusatz von wenig Ammoniak einen Niederschlag von lebhaft gelber Farbe.

b. Verbindungen mit Salzbasen. *Phosphorsaure Salze im Allgemeinen.* Die Affinität der Phosphorsäure gegen die Basen ist gröfser, als die der Kohlen-, Borax-, unterphosphorigen und phosphorigen Säure, und sie neutralisirt die Basen vollständiger. Die phosphorsauren Salze sind feuerbeständig, wenn die Basis fix ist, und meistens leicht zu glasigen Massen schmelzbar. — Kohle scheint die Verbindung der Phosphorsäure mit fixen Alkalien auch in starker Glühhitze nicht zu zersetzen, aufser bei Gegenwart von Kieselerde (S. 557); die übrigen Salze zersetzt sie theils in Metalloxyd und freien Phosphor (Bittererde), theils in Metall und freien Phosphor (Bleioxyd), theils in Phosphormetall, wobei meistens zugleich ein Theil des Phosphors frei wird. — Schmelzt man phosphors. Salze mit Boraxsäure auf der Kohle vor dem Löthrohr, bringt, wenn das Glas ruhig fliefst, ein Stückchen feinen Clavierdrath hinein und bläst stark mit der innern Flamme, so bildet sich eine geschmolzene Kugel von magnetischem spröden Phosphoreisen. Könnte hierbei die Basis des Salzes störend sein, so löst man das Salz in Salzsäure, sättigt die Lösung kalt mit Eisenoxydhydrat, erhitzt das Filtrat zum Kochen, und behandelt das hierdurch gefällte basisch phosphorsaure Eisenoxyd, wie oben, mit Boraxsäure und Clavierdrath. BERZELIUS. — Beim Erhitzen mit Kalium geben die phosphorsauren Salze Phosphorkalium. Erhitzt man daher ein phosphorsaures Salz in einer Glasröhre mit Kalium,

entfernt nach dem Erkalten das überschüssige Kalium durch Quecksilber, und bläst feuchte Luft ein, oder befeuchtet den Rückstand mit Wasser, so entwickelt sich, durch den Geruch zu erkennendes, Phosphorwasserstoffgas. THÉNARD, VAUQUELIN. — Sie sind alle durch Schwefelsäure zersetzbar. — Ein mit Vitriolöl befeuchteter Platindrath, in das fein gepulverte Salz getaucht, dann in der Löthrohrflamme erhitzt, ertheilt derselben eine, besonders im Dunkeln leicht wahrnehmbare, grüne Färbung. FUCHS, ERDMANN (*Schw.* 24, 130; 59, 96). — Die Verbindungen mit Ammoniak, Kali, Natron und Lithon sind in Wasser löslich, nach welchem Verhältnisse auch Basis und Säure verbunden sind. Die übrigen Salze sind fast gar nicht in Wasser löslich, aufser bei Ueberschuss von Phosphorsäure; auch lösen sich alle in verdünnter Salpetersäure; diese Auflösungen geben mit salpetersaurem oder essigsaurem Bleioxyd einen weifsen pulverigen Niederschlag von phosphorsaurem Bleioxyd. Dieses schmilzt in der äufsern Löthrohrflamme auf der Kohle zu einer Kugel, die beim Erkalten eckig erstarrt; es liefert mit Borax ein in der Hitze klares, beim Erkalten undurchsichtig und weifs werdendes Glas; es lässt bei heftigem Glühen mit Kohle Phosphor frei werden; in Wasser vertheilt und durch Hydrothiongas zersetzt, liefert es ein Filtrat, welches Phosphorsäure hält. — Den nicht in Wasser löslichen Salzen entzieht schmelzendes Kalihydrat oder kochende Kalilauge theils keine Säure (drittelphosphorsaurer Kalk), theils fast alle (Bittererde, Ceroxydul, Chromoxyd, Manganoxydul, Eisenoxyd, Nickeloxyd).

Metaphosphorsaure Salze. Sie entstehen, wenn man wässrige Metaphosphorsäure mit einer Basis zusammenbringt, oder wenn man 1 At. Pyro- oder gewöhnliche Phosphorsäure mit 1 At. Basis glüht. Sie halten immer 1 At. Basis und 1 Säure, z. B. NaO,aPO^5. Die löslichen Salze reagiren schwach sauer; sie fällen salzsauren Baryt in gallertartigen Flocken und viele Erd- und schwere Metall-Salze in Gestalt von flüssigen Hydraten, auch werden diese Niederschläge beim Kochen der Flüssigkeit mehr oder weniger flüssig; bei grofser Verdünnung erfolgt nur eine schleimige Fällung. Sie geben mit salpetersaurem Silberoxyd einen weifsen Niederschlag. Der mit Baryt erhaltene verwandelt sich durch mehrstündiges Kochen in drittel-*c*phosphorsauren Baryt. GRAHAM.

Pyrophosphorsaure Salze. Man erhält sie beim Zusammenbringen der wässrigen Pyrophosphorsäure mit einer Salzbasis, oder beim Glühen von 1 At. Meta- oder gewöhnlicher Phosphorsäure mit 2 At. Basis. Sie enthalten entweder 2 At. Basis auf 1 Säure, z. B. $2NaO,bPO^5$, *normale* oder *halb-pyrophosphorsaure Salze:* oder 1 At. Basis und 1 At. Wasser auf 1 Säure, z. B. NaO,HO,bPO^5, *saure* oder *einfach-pyrophosphorsaure Salze.* Die löslichen normalen Salze reagiren schwach sauer; sowohl die normalen, als die sauren löslichen Salze fällen den salzsauren Baryt und das salpetersaure Silberoxyd weifs, und zwar

letzteres als ein kalkiges Pulver. GRAHAM. — Ist eine Menge halb pyrophosphorsaures Natron ($2NaO,bPO^5$), welche 1 Th. Phosphorsäure hält, in 10000 Th. Wasser gelöst, so trübt sie noch stark Baryt- und Kalk-Wasser, salpetersauren Baryt, salzsauren Kalk und salpetersaures Silberoxyd; bei 20000 Th. Wasser ist die Trübung schwach; bei 40000 Th. sehr schwach und erscheint bei den Kalklösungen erst nach ¼ Stunde; bei 80000 Th. geben diese keine Trübung mehr, und die andern 3 Lösungen eine sehr schwache, und bei 160000 Th. Wasser zeigen diese nur noch ein schwaches Opalisiren. LASSAIGNE (*J. Chim. méd.* 8, 523).

Gewöhnliche phosphorsaure Salze. Sie entstehen beim Zusammenbringen der gewöhnlichen Phosphorsäure mit Basen und beim Glühen von 1 At. Meta- oder Pyro-Phosphorsäure mit 3 oder mehr At. Basis. Sie enthalten auf 1 At. Säure entweder 3 At. Basis, *normale* oder *drittelphosphorsaure* Salze, sonst basische genannt, z. B. $3NaO, cPO^5$; oder 2 At. Basis und 1 At. basisches Wasser, *halbphosphorsaure Salze*, sonst neutrale genannt, z. B. $2NaO, HO,cPO^5$, das gewöhnliche phosphorsaure Natron; oder 1 At. Basis und 2 At. basisches Wasser, *einfachphosphorsaure* Salze, sonst saure genannt, z. B. $NaO,2HO,cPO^5$. Die halbsauren Salze halten bisweilen neben dem 1 At. Wasser 2 verschiedene Basen, z. B. NH^4O,NaO,HO,cPO^5. Die drittelphosphorsauren Alkalien reagiren stark alkalisch, die halbsauren schwach, die einfachsauren reagiren sauer. Die drittelsauren Salze erleiden durch Glühen keine Veränderung; die halbsauren Salze werden hierdurch, weil das 1 At. Wasser hinweggeht, und also blofs 2 At. Basis auf 1 Säure bleiben, in pyrophosphorsaure Salze verwandelt, z. B. $2NaO,HO,cPO^5$ in $2NaO,bPO^5$; und die einfach phosphorsauren Salze gehen hierdurch, weil 2 At. basisches Wasser entweichen, und nur 1 At. Basis auf 1 At. Säure übrig bleibt, in metaphosphorsaure Salze über, z. B. $NaO, 2HO,cPO^5$ in NaO,aPO^5. GRAHAM. — Alle lösliche gewöhnlich phosphorsaure Salze fällen ein Gemisch aus Bittersalz, Salmiak und Ammoniak weifs, die Bleisalze weifs, und das salpetersaure Silberoxyd citrongelb; die drittel- und die halbsauren, nicht die einfach sauren, fällen den salzsauren Baryt. Sie fällen das Baryt- und das Kalk-Wasser. Die nicht in Wasser löslichen Salze lösen sich leicht in Salpetersäure; Essigsäure löst die meisten, jedoch schwieriger, und das Bleioxyd- und Eisenoxyd-Salz fast gar nicht. Auch in wässrigen Ammoniaksalzen, besonders in Salmiak lösen sie sich ein wenig. Ammoniak schlägt sie sowohl aus den Lösungen in Säuren, als auch gröfstentheils aus denen in Ammoniaksalzen nieder. Ihre salpetersaure Lösung fällt, wenn sie keinen zu grofsen Ueberschuss von Salpetersäure hält, ebenfalls die Bleisalze weifs und die Silbersalze gelb, welche Niederschläge bei behutsamem Zusatz von Ammoniak, nicht ganz bis zur Neutralisation der Säure, zunehmen.

Phosphor und Wasserstoff.

A. *Wasserstoff-Phosphor?*

a. Das gelbe Pulver, welches sich nach H. Rose (*Pogg.* 12, 549) bei der Zersetzung des Phosphorkaliums durch Wasser abscheidet, kommt erst bei einer Hitze in Fluss, bei welcher sich Phosphor sublimirt, und entwickelt dabei Wasserstoffgas. Magnus (*Pogg.* 17, 527).

b. 1. Phosphorwasserstoffgas, durch mäfsiges Erhitzen von Phosphor mit Kalkbrei erhalten, über ausgekochtem, noch warmen Wasser aufgefangen und in Flaschen, deren Hals sich unter Wasser befindet, dem lebhaften Tageslichte ausgesetzt, setzt gelbe Flocken ab, welche, sobald sie nicht mehr zunehmen, und das Gas seine leichte Entzündlichkeit verloren hat, gesammelt und vom darüber stehenden Wasser durch Decanthiren desselben, und Trocknen unter 50° befreit werden. Wirkt Sonnenlicht ein, so ist der Absatz weniger schön gelb. — 2. Leitet man ein Gemenge von gleichen Maafsen Chlor- und kohlensaurem Gas in überschüssiges Phosphorwasserstoffgas, so entsteht derselbe Absatz, jedoch so fein vertheilt, dass er sich nicht sammeln lässt; reines Chlor bewirkt zu hohe Temperatur und dadurch Absonderung von reinem Phosphor.

Grüngelbe Flocken, schwerer als Wasser, nach Phosphor riechend, geschmacklos. — Ist nach dem Mittel mehrerer Versuche PH. — Zerfällt in einem Strom von kohlensaurem Gas erst über 175° in Wasserstoffgas und Phosphor. Unter ausgekochtem Wasser dem Sonnenlichte dargeboten, verschwindet es allmälig durch Zersetzung von Wasser unter Entwicklung von Wasserstoffgas und Bildung von Säure. Entflammt sich an der Luft erst über 140 bis 150°, je nach seiner Vertheilung. Wird durch 1 Tropfen concentrirte Salpetersäure sogleich unter Bildung einer langen Flamme entzündet; löst sich in verdünnter Salpetersäure bei 30 bis 40°. Zerfällt mit Chlor in Chlorphosphor und Salzsäure. Wird durch Kupfer- und Silber-Salze zersetzt. Löst sich nicht in Wasser und Weingeist. Leverrier (*Ann. Chim. Phys.* 60, 175).

B. *Phosphorwasserstoffgas.* PH^3.

Phosphorluft, phosphorhaltiges gephosphortes Wasserstoffgas, Gas hydrogène phosphoré, Gas hydrogenium phosphoratum. — Scheint sich in der Natur zuweilen als Ursache der Irrwische und ähnlicher Leuchterscheinungen vorzufinden (vgl. *Gilb.* 70, 225).

Das Phosphorwasserstoffgas kommt in 2 Zuständen vor:

1. *Leicht entzündliches Phosphorwasserstoffgas;* entflammt sich an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur und gewöhnlichem Luftdruck.

2. *Schwer entzündliches Phosphorwasserstoffgas;* entflammt sich erst bei höherer Temperatur oder bei vermindertem Luftdruck.

Bildung. Wenn Phosphor und Wasserstoff im Augenblick, dass sie aus andern Verbindungen frei werden, im *Status nascens* (S. 37—38) mit einander in Berührung sind. Hat der Wasserstoff einmal Gasgestalt angenommen, so ist er dieser Verbindung nicht mehr fähig. — Schmelzt man Phosphor

längere Zeit in Wasserstoffgas, so verbreiten sich bloſs Phosphordämpfe in demselben, und ertheilen ihm Knoblauchgeruch und die Eigenschaft, in Berührung mit Sauerstoffgas zu leuchten, ohne dass eine chemische Verbindung zwischen Phosphor und Wasserstoff erfolgt. FOURCROY u. VAUQUELIN (*Ann. Chim.* 21, 202).

Bildung des leicht entzündlichen Gases. 1. Die Verbindungen des Phosphors mit Alkalimetallen zerfallen mit Wasser in unterphosphorigsaures Alkali und Phosphorwasserstoffgas. — 2. Phosphor-Zink, -Zinn oder -Eisen liefern mit wässriger Schwefel- oder Salz-Säure schwefel- oder salzsaures Metalloxyd und Phosphorwasserstoffgas. Zink, mit granulirtem Phosphor der Wirkung von verdünnter Schwefelsäure ausgesetzt, entwickelt nicht, wie H. DAVY angab, Phosphorwasserstoffgas, sondern reines Wasserstoffgas, welchem, wenn man die Säure erhitzt, Phosphordampf beigemengt ist. DUMAS (*Ann. Chim. Phys.* 31, 135). — 3. Phosphor, mit wässrigen fixen Alkalien erwärmt, liefert Phosphorwasserstoffgas, und unterphosphorigsaures und phosphorsaures Alkali. — Auf diese Weise wirken Kali, Natron, Lithon, Baryt, Strontian und Kalk, und nach RAYMOND auch Zinkoxyd und Eisenoxydul. Kali entwickelt schon bei 15° etwas Gas. Die Affinität des Phosphors zum Wasserstoff + der des Phosphors zum Sauerstoff + der praedisponirenden Affinität des Alkali's zur Phosphor- und unterphosphorigen Säure überwindet die groſse Affinität zwischen Wasserstoff und Sauerstoff. — Dem Phosphorwasserstoffgas ist von Anfang an etwas freies Wasserstoffgas beigemengt, so wie auch von Anfang an etwas phosphorsaures Salz entsteht, doch nimmt die Menge des Wasserstoffgases bei fortgesetztem Kochen mit der Concentration der Lösung zu, weil hierdurch immer mehr unterphosphorigsaures Alkali mit Wasser in Wasserstoffgas und phosphorsaures Alkali zerfällt (S. 565). H. ROSE. — 4. Beim Erhitzen der unterphosphorigsauren Salze entwickelt sich meistens leicht, seltner schwer entzündliches Gas, mit etwas Phosphordampf und freiem Wasserstoffgas gemengt. H. ROSE. — 5. Beim Faulen phosphorhaltender organischer Körper. — Dies lässt der Geruch der faulen Fische vermuthen.

Bildung des schwer entzündlichen Gases. 1. Bei Erhitzen des Hydrats der phosphorigen Säure, H. DAVY, und der unterphosphorigen Säure, DULONG. — 2. Beim Auflösen von Zink oder Eisen in wässriger phosphoriger Säure, BERZELIUS; oder von Zink in einem Gemisch von wässriger phosphoriger und Schwefel-Säure, WÖHLER. — 3. Beim Kochen von Phosphor mit Kalihydrat und Weingeist entwickelt sich schwer entzündliches Gas, mit Wasserstoffgas und Weingeistdampf gemengt, und es bleibt neben überschüssigem Kali unterphosphorigsaures und wenig phosphorsaures Kali. H. ROSE. — GROTTHUSS (*Ann. Chim.* 64, 32; auch *N. Gehl.* 5, 608; ferner *Schw.* 32, 274) hatte dieses Gemenge für ein eigenthümliches Gas, *Phosphor-Kohlen-Wasserstoffgas,* gehalten. — 4. Bei der Zersetzung des Phosphorcalciums durch concentrirte Salzsäure. DUMAS. — 5. Der Phosphor zersetzt im Lichte das Wasser in Phosphoroxyd und Phosphorwasserstoffgas, welches in Wasser gelöst bleibt.

Ein Kolben wurde mit granulirtem Phosphor und Wasser völlig gefüllt, und mit einer mit Wasser gefüllten Schenkelröhre verbunden, deren anderes Ende in Quecksilber tauchte. Nach 6 Wochen langem Aussetzen an das Sonnenlicht des Sommers zeigte sich Folgendes. 1. Das Wasser der Schenkelröhre röthete Lackmus, fällte Sublimatlösung weifs, Silberlösung braun und Kupfervitriollösung bei abgehaltener Luft nach einiger Zeit braunschwarz. — 2. Der Kolben wurde mit einer mit Wasser gefüllten Gasentwicklungsröhre verbunden und zum Kochen erhitzt. Es entwickelte sich mit den Wasserdämpfen Phosphorwasserstoffgas, dessen Volum etwa $^1/_{30}$ von dem der Flasche betrug: dasselbe war nicht selbstentzündlich; Kupfervitriollösung absorbirte von ihm 90 Procent, unter braunschwarzer Fällung. Das ausgekochte Wasser, rasch filtrirt, zeigte dieselben Reactionen, wie das Wasser aus der Schenkelröhre, aber es fällte nicht mehr Kupferlösung in einer ganz damit gefüllten verschlossenen Flasche. Die phosphorige Säure ist wohl zufällig, da das Granuliren des Phosphors und Füllen des Kolbens mit Wasser in der Sommerwärme vorgenommen wurde. Auffallend ist, dass das filtrirte Wasser des Kolbens im Gefäfse weifse Nebel verbreitete und nach Phosphor roch, was von der kleinen Menge phosphoriger Säure nicht herrühren kann, sondern auf einige Löslichkeit des Phosphors in Wasser hindeutet. Gm. — Phosphor, unter Wasser dem Licht dargeboten (im Dunkeln erfolgt dieses schwächer und langsamer), ertheilt dem Wasser eigenthümlichen Geruch, und die (sich beim Aussetzen an die Luft verlierende) Eigenschaft, salpetersaures Quecksilberoxydul oder Silberoxyd dunkel zu fällen. Phillips (*Ann. Phil.* 21, 470). — Das Wasser erhält vom Phosphor Geschmack, giftige Wirkung und die Eigenschaft, beim Mischen mit heifsem Wasser zu leuchten. Murray (*Ann. Phil.* 16, 230). — Stellt man Phosphor unter Wasser in einer gut verschlossenen Flasche längere Zeit hin, so leuchtet es bei jedesmaligem Schütteln und gibt oft auch ohne dieses einen vorübergehenden Schein. Die Erscheinung hört beim Oeffnen der Flasche auf, und zeigt sich erst wieder, wenn sie längere Zeit gut verschlossen war. Berzelius (*Lehrb.* 1, 222). Dieses Leuchten verliert sich in mehreren Tagen, wenn die Flasche mit nach unten gekehrtem Stöpsel aufbewahrt und täglich geschüttelt wird, und stellt sich dann meistens wieder ein, wenn man sie einen Augenblick öffnet. Es scheint von der Verbrennung des Phosphors oder Phosphorwasserstoffgases in höchst verdünntem Sauerstoffgas herzurühren. Gm.

Darstellung des leicht entzündlichen Gases. 1. **Man bringt Phosphor-Kalium, -Baryum oder -Calcium mit Wasser zusammen.** — Thomson füllt eine kleine Tubulatretorte mit $^3/_4$ ausgekochtem Wasser und $^1/_4$ Salzsäure, schüttet durch die Tubulatur Phosphorcalcium hinein, füllt auch den Hals mit ausgekochtem Wasser und erwärmt gelinde. 1 Unze Phosphorcalcium liefert 70 Würfelzoll, oder 16 Gramm liefern 1 Liter Gas. — Dumas lässt zu Phosphor-Baryum oder -Calcium, welche sich in einer mit Quecksilber gefüllten Glocke befinden, Wasser oder sehr verdünnte Salzsäure treten. Das mit Phosphorbaryum und Wasser erhaltene Gas hält nach ihm in 100 Maafsen 43,2 M. freies Wasserstoffgas, das mit Phosphorcalcium und Wasser erhaltene 13, das mit Phosphorcalcium und verdünnter Salzsäure sich zuerst entwickelnde 7, das sich später entwickelnde 13. — Auch Buff fand in dem aus Phosphorcalcium und Wasser erhaltenen Gase 13,5 bis 14,5 Proc freies Wasserstoffgas. — 2. **Man erhitzt Phosphor mit wässrigen Alkalien.** — a. Gengembre kocht **in einer Gasentwicklungsflasche 1 Th. Phosphor mit 2 Th. concentrirter Kalilauge.** — Auch H. Rose empfiehlt möglichst concentrirte Lauge, und zwar reine, indem Unreinigkeiten Aufschäumen veranlassen. — Man erhitzt so lange, bis die Gasentwicklung nur noch

bei einer stärkern Hitze erfolgen will, denn alsdann nimmt die Menge des freien Wasserstoffgases zu. H. Rose. — Das erhaltene Gas hält in 100 Maafsen immer 62,5 M. freies Wasserstoffgas. Dumas. — Da die Lauge nur den kleinern Theil der Flasche füllt, so gibt die darin bleibende Luft oft mit dem zuerst entwickelten entzündlichen Gase Explosionen, wodurch die Flasche zersprengt oder wenigstens ein Zurücksteigen des Sperrwassers in die Flasche veranlasst wird. Um diese Explosionen zu verhüten, befreit man entweder die Luft vor der Befestigung der Gasentwicklungsröhre durch wiederholtes Eintauchen brennender Schwefelhölzer von einem Theil ihres Sauerstoffs, worauf nur gelindere Explosionen erfolgen; oder besser, man bedeckt nach H. Rose im Anfange des Erhitzens die Flasche nur lose mit dem Stöpsel der Gasentwicklungsröhre, und schliefst sie erst dann luftdicht, wenn das neben dem Stöpsel entweichende Gas mit lebhafter Flamme brennt. — Sollte die Flüssigkeit mit dem geschmolzenen Phosphor übersteigen, so kann dises beim Erstarren die Röhre verstopfen, und dann bei fortgesetztem Erhitzen Zersprengung der Flasche bewirken. — b. Raymond erhitzt in der Gasentwicklungsflasche 1 Th. Phosphor mit 16 Th. Kalkhydrat und 4 Th. Wasser. (*Ann Chim.* 10, 19). — Trocknes Kalkhydrat gibt beim Erhitzen mit Phosphor ein Gas, dem viel mehr freies Wasserstoffgas beigemengt ist, als dem mit Kalilauge erhaltenen. Dasselbe nimmt bei weiterm Erhitzen, durch welches der unterphosphorigsaure Kalk in phosphorsauren verwandelt wird, bedeutend zu. H. Rose. — Das beim Erhitzen des Phosphors mit Kalkmilch sich entwickelnde Gas in 7 Zwischenräumen gesammelt, hält in 100 Maafsen zuerst 34, dann 27, dann 39, dann 44, dann 50, dann 60, dann 86 und endlich, wenn das Gefäfs beinahe glüht, 89 bis 90 M. beigemengtes freies Wasserstoffgas. Dumas.

Darstellung des schwer entzündlichen Gases. 1. Man erhitzt die krystallisirte phosphorige Säure im Gasentwicklungsapparat. H. Davy. Auch die phosphatische Säure ist hierzu dienlich. Das in grünen Glasretorten bereitete Gas ist rein und nur das zuletzt übergehende hält etwas Wasserstoffgas beigemengt; das in weifsen Retorten bereitete hält Wasserstoffgas, weil sich hier unter Abscheidung von Kieselerde phosphorigsaures Alkali erzeugt, und dieses beim Erhitzen Wasserstoffgas entwickelt. H. Rose. — 2. Erhitzen der wasserhaltigen unterphosphorigen Säure liefert dasselbe Gas. H. Rose, Dumas. — Das bei Darstellung 1. und 2. zuerst entwickelte Gas ist völlig rein, das später entwickelte setzt Phosphor ab (wegen Einwirkung stärkerer Hitze?) und hält in 100 Maafsen 17 bis 25 M. freies Wasserstoffgas. Dumas. — 3. Man zersetzt Phosphorcalcium durch stärkere Salzsäure. — Zu 10 C. Centimeter conc. Salzsäure, die sich über Quecksilber in einer Glocke befindet, bringt man schnell, ehe es sich entzündet, 1 Gramm gepulvertes und in Papier gewickeltes Phosphorcalcium. Die Zersetzung erfolgt unter starker Wärmeentwicklung und Abscheidung von Phosphor. Das erhaltene Gas ist ganz rein oder hält 1 bis 5 Proc. freies Wasserstoffgas. Auch mit gleichviel Wasser verdünnte Salzsäure entwickelt ein reines Gas, unter Ausscheidung von Phosphor, doch ist die Zersetzung langsamer, weil die Wärmeentwicklung geringer ist. Dumas.

Um das dem leicht oder schwer entzündlichen Phosphorwasserstoffgase beigemengte Wasserstoffgas zu finden, bringt man es mit Lösungen von Chlorkalk, Dalton, oder von Kupfervitriol, Quecksilbersublimat oder salpetersaurem Silberoxyd, Dumas, H. Rose, zusammen. Diese Körper zerstören das Phosphorwasserstoffgas und lassen das beigemengt gewesene freie Wasserstoffgas übrig.

Eigenschaften des leicht und des schwer entzündlichen Gases. Farblos. Spec. Gew. (S. 248) *). Das häufig beigemengte Wasserstoffgas vermindert das spec. Gew. bedeutend, daher es früher weit niedriger angegeben wurde. Riecht nach faulen Fischen. Oder vielmehr, da sich beim Faulen der Fische dieses Gas entwickelt, so zeigen sie dessen Geruch. — Unathembar, von positiv schädlicher Wirkung. Unterhält nicht das Verbrennen, entzündet sich an der Luft theils von selbst, theils beim Erhitzen. Ohne Wirkung auf Pflanzenfarben.

	Berechnung.	H. Rose.		Dumas. a	Dumas. b	H. Davy.	Leverrier. a	Leverrier. b
P	31,4	91,28	91,32	94,12	91,51	83,3	91,36 bis 91,63	91,31
3 H	3	8,72	8,68	5,88	8,49	16,7	8,64 — 8,37	8,69
PH^3	34,4	100,00	100,00	100,00	100,00	100,0	100,00 — 100,00	100,00

	Maafs.	Spec. Gw.	Oder: Maafs.	Spec. Gew.
Phosphordampf	1	4,3539	¼	1,0885
Wasserstoffgas	6	0,4158	1½	0,1039
Phosphorwasserstoffgas	4	4,7697	1	1,1924

($H^3P = 3 . 6,2398 + 196,14 = 214,86$. Berzelius.)

Das von Dumas und das von Leverrier untersuchte Gas a war leicht entzündliches, das Gas b schwer entzündliches. Nach ihnen haben beide Gase eine verschiedene Zusammensetzung, das leicht entzündliche ist nach Dumas PH^2 oder P^3H^6. 4 Maafse desselben halten 1½ M. Phosphordampf auf 6 M. Wasserstoffgas. s. u.

Zersetzungen. Das leicht entzündliche Gas, über Quecksilber oder ausgekochtem Wasser dem Licht dargeboten, setzt nichts ab, wofern nicht ersteres Phosphordampf enthält, und verändert sich nicht. H. Rose. Auch das schwer entzündliche bleibt unverändert. Graham. — 1. 1 Maafs leicht entzündliches Gas setzt bei wiederholtem Durchschlagen des el. Funkens den Phosphor als ein rothes Häutchen ab, und wird zu 1⅓ (eigentlich 1½) M. reinem Wasserstoffgas. Dalton. Das schwer entzündliche setzt beim (kürzern?) Elektrisiren Phosphor ab und wird leicht entzündlich. Graham.

2. *Rasche Verbrennung.* Das leicht entzündliche Gas entflammt sich bei gewöhnlicher Temperatur und gewöhnlichem Luftdruck in Berührung mit Luft oder Sauerstoffgas. — Auch durch eine 7 Fufs lange Röhre geleitet, die mit einer Kältemischung umgeben ist, worin Quecksilber gefriert, entflammt es sich beim Austritt in die Luft, deren Temperatur — 15° beträgt. H. Rose. — Die Entflammung einzelner Blasen in der Luft erfolgt mit sehr lebhaftem weifsen Lichte und unter Bildung eines dicken weifsen ringförmigen Nebels von Phosphorsäurehydrat. Im Sauerstoffgas ist die Verbrennung äufserst glänzend, blitzähnlich, mit heftiger Erschütterung, und bei

*) S. 248 ist statt 1,1214 Ds. zu lesen 1,214 Ds. Nach Dumas ist das spec. Gew. des nicht entzündlichen Gases 1,214; das des entzündlichen glaubt er = 1,761 gefunden zu haben, aber nach H. Rose ist Zusammensetzung und spec. Gew. beider Gase dasselbe. s. u.

gröfsern Mengen mit Zerschmetterung des Gefäfses verknüpft. Es entsteht hierbei, wenn es nicht an Sauerstoff fehlt, Phosphorsäure und Wasser, aber ein kleiner Theil des Phosphors wird in Phosphoroxyd verwandelt, welches sich aufs Wasser und an die Gefäfse als eine gelbrothe Haut ablagert. — Das schwer entzündliche Gas zeigt keine Entflammung in Luft oder Sauerstoffgas bei gewöhnlicher Temperatur und gewöhnlichem oder verstärktem Luftdruck; bei gewöhnlichem Luftdruck erfolgt sie erst bei 149°, H. Davy; bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt sie, wenn das Gasgemenge ausgedehnt wird. Houton Labillardière. — Man umgibt eine starke Glasröhre mit einem starken Drathnetz (weil sie leicht zerschmettert wird), und lässt in sie, während sie sich, mit Quecksilber gefüllt, in einer sehr geneigten Lage über Quecksilber befindet, Sauerstoffgas und schwer entzündliches Gas hineintreten; so wie man die Röhre aufrecht stellt, so dass die Quecksilbersäule unter dem Gemenge dasselbe um ungefähr 2 Decimeter ausdehnt, erfolgt die Verpuffung. Houton Labillardière. Die Verpuffung durch Niveau-Wechsel tritt besonders leicht bei überschüssigem Phosphorwasserstoffgas ein, z. B. bei 2 M. desselben auf 1 M. Sauerstoffgas; das Gemenge von 1 M. auf $1\frac{1}{2}$ M. Sauerstoffgas entzündet sich fast nie beim Aufrechtstellen der Röhre, wenn man das Sauerstoffgas zuerst hineinlässt. Dumas. — Lässt man ein Gemenge von 1 M. schwer entzündlichem Gas und 3 M. Sauerstoffgas über Quecksilber in eine Röhre treten, die schon etwas Sauerstoffgas enthält, so stellt sich keine Entflammung ein; hat man aber diese durch Erhitzen bewerkstelligt, so entzündet sich jetzt jede Blase des Gemenges, welche man nach völligem Abkühlen der Röhre zum übrigen Sauerstoffgas treten lässt. H. Rose. — Das schwer entzündliche Gas, mit Luft gemengt und unter gewöhnlichem Luftdrucke über Quecksilber aufbewahrt, explodirt jedesmal nach einigen Stunden. H. Rose. — Bei der Verpuffung mit überschüssiger Luft oder Sauerstoffgas verzehrt 1 Maafs leicht oder schwer entzündliches Phosphorwasserstoffgas 2 M. Sauerstoffgas. — Nach (S. 588) halten 4 M. Phosphorwasserstoffgas 6 M. Wasserstoffgas, welche 3 M. Sauerstoffgas verzehren, um Wasser zu bilden und 1 M. Phosphordampf, welcher 5 M. Sauerstoffgas zur Bildung von Phosphorsäure braucht. Oder 1 M. Phosphorwasserstoffgas hält $1\frac{1}{2}$ M. Wasserstoffgas, wofür $\frac{3}{4}$ M. Sauerstoffgas und $\frac{1}{4}$ M. Phosphordampf, wofür $\frac{5}{4}$ M. Sauerstoffgas nöthig sind; $\frac{3}{4} + \frac{5}{4} = 2$. — Leicht entzündliches Gas, in Blasen zu überschüssigem Sauerstoffgas tretend, setzt einen Theil des Phosphors als gelbrothes Oxydhäutchen ab und verzehrt dann weniger Sauerstoff. Um die vollständige Verbrennung zu erhalten, mengt Dumas das leicht entzündliche Gas mit einem gleichen Volum kohlensaurem Gas, und eben so das Sauerstoffgas, lässt dann die beiden Gemenge zusammentreten, und veranlasst die Entflammung durch Erhitzen auf 120°; hierbei werden nach ihm von 1 M. leicht brennbarem Gas blofs 1,83 M. Sauerstoffgas verzehrt, und er vermuthet, da die Verpuffung mit schwachem Lichte statt finde, es werde hierbei nicht Phosphorsäure, sondern phosphorige Säure gebildet, was H. Rose mit Recht für unwahrscheinlich hält. Auch verzehrte nach Buff 1 M. leicht entzündliches Gas mit 3 M. kohlensaurem und dann mit überschüssigem Sauerstoffgas gemengt, beim Verpuffen 2 M. von diesem. Auch nach Daltons späterer Angabe verzehrt 1 M. leicht entzündliches Gas 2 M. Sauerstoffgas. — Das schwer entzündliche Gas, mit überschüssigem Sauerstoffgas zum Verpuffen gebracht, absorbirt nicht ganz 2 Maafs, weil sich etwas Phosphor unverbrannt niederschlägt, H. Davy; es verzehrt genau 2 Maafs, Dumas. Fehlt es im Gemeng an Sauerstoff, so verbrennt vorzugsweise der Phosphor und

es bleibt reines Wasserstoffgas, dessen Volum bisweilen $^1/_8$ mehr beträgt, als das des schwer entzündlichen Gases, H. DAVY. — Das Gemenge aus 1 M. schwer entzündlichem Gas und $1^1/_2$ M. Sauerstoffgas zerfällt, in einer engen Röhre durch einen el. Funken entzündet, unter schwacher Verpuffung, ohne Phosphor abzusetzen, in Wasser und phosphorige Säure und lässt wenig Rückstand, bald aus Wasserstoffgas, bald aus Wasserstoffgas und Sauerstoffgas, bald aus Phosphorwasserstoffgas bestehend. $1^1/_2$ M. Wasserstoffgas nehmen $^3/_4$ M. Sauerstoffgas und $^1/_4$ M. Phosphordampf nimmt, um phosphorige Säure zu bilden, $^3/_4$ M. Sauerstoffgas auf; $^3/_4 + ^3/_4 = 1^1/_2$. DUMAS. — Ein Gemenge von 2 M. Phosphorwasserstoffgas und 1 M. Sauerstoffgas, durch Verdünnung verpufft, setzt viel Phosphor ab, und lässt einen aus reinem Wasserstoffgas und aus Phosphorwasserstoffgas bestehenden Rückstand. DUMAS.

3. *Langsame Verbrennung.* Treten leicht entzündliches Gas und Sauerstoffgas in einer Röhre von nur 0,3 Zoll Durchmesser zusammen, so erfolgt keine Entflammung, weil die Wandungen abkühlend wirken. DALTON. Hierbei verzehrt nach THOMSON 1 M. Phosphorwasserstoffgas $^1/_2$ (wohl richtiger $^3/_4$) M. Sauerstoffgas und bildet phosphorige Säure, während 1 (wohl richtiger $1^1/_2$) M. reines Wasserstoffgas bleibt. — Beide Phosphorwasserstoffgase erleiden über lufthaltigem Wasser eine ähnliche langsame Verbrennung und das leicht entzündliche verliert dabei bald seine leichte Entzündlichkeit.

4. Das Phosphorwasserstoffgas entflammt sich bei gewöhnlicher Temperatur im Chlorgas mit glänzend grünweifsem Lichte und verwandelt sich mit 4 Maafsen desselben in Salzsäure und 5fach Chlorphosphor. $1^1/_2$ M. Wasserstoffgas nehmen $1^1/_2$ und $^1/_4$ M. Phosphordampf nimmt $2^1/_2$ M. Chlorgas auf, $1^1/_2 + 2^1/_2 = 4$. — Nach THOMSON soll 1 M. leicht entzündliches Gas blofs 3 M. Chlorgas verzehren, aber beim schwer entzündlichen fand H. DAVY das Verhältniss von 1 : 4. — 5. Brom fällt aus dem leicht entzündlichen Gas unter Wärmeentwicklung Phosphor und bildet Hydrobromgas. BALARD. — 6. Iod erzeugt mit leicht entzündlichem Gas Iodphosphor und Hydriodgas nebst freiem Wasserstoffgas. THOMSON. (Das Wasserstoffgas war wohl bereits beigmengt gewesen.) — 7. Schwefel im Gase erhitzt, zersetzt es in Hydrothion-Gas und in Schwefelphosphor. — 1 M. Phosphorwasserstoffgas sollte $1^1/_2$ M. Hydrothiongas liefern; da dieses aber vom Schwefelphosphor absorbirt wird, erhält man weniger. THOMSON erhielt von 1 M. leicht entzündlichem Gas 1, VAUQUELIN 1,1 Hydrothiongas; DUMAS erhielt von 1 M. schwer entzündlichem Gas 1,35 und H. DAVY gar 2 M. Hydrothiongas.

8. Viele Metalle, wie Kalium, Zink, Eisen, Kupfer, Antimon, entziehen dem Gase in der Hitze den Phosphor unter Bildung von Phosphormetallen und lassen $1^1/_2$ Maafs reines Wasserstoffgas. — Aus 1 Maafs leicht entzündlichem Gas scheidet Kalium nach H. DAVY und DALTON 1,33, nach GAY-LUSSAC u. THÉNARD 1,5 M. reines Wasserstoffgas aus; mit Zink oder Antimon erhielt BUFF ebenfalls 1,5 M. — 1 M. schwer entzündliches Gas liefert mit glühendem Eisen oder Kupfer 1,49 und 1,52 Wasserstoffgas, DUMAS, mit glühendem Kupfer 1,5, BUFF, mit Kalium [wohl wegen vorhandener Feuchtigkeit] 2 M. H. DAVY.

9. Phosphoroxyd, schweflige Säure, Schwefelsäure, Chlorwasser, unterchlorige Säure, unterchlorigsaurer Kalk,

Stickoxydul, Stickoxyd, Salpetersäure, Arsensäure, schwere Metalloxyde und ihre Lösungen in Säuren zersetzen das Phosphorwasserstoffgas. — Leitet man Phosphorwasserstoffgas durch Wasser, worin Phosphoroxyd vertheilt ist, so färbt sich dieses weifs, nach MULDER, weil eine Verbindung von Phosphorsäure mit Phosphorwasserstoffgas entsteht, wahrscheinlicher, weil sich beide Verbindungen in Wasser und Phosphor zersetzen. — Schwefligsaures Gas gibt mit leicht entzündlichem Gas Wasser und Schwefelphosphor. Trockne Schwefelsäure gibt mit leicht entzündlichem Gas schwefligsaures Gas, unter Ausscheidung von Phosphor und Schwefel; Vitriolöl gibt damit Schwefel, Phosphor und Hydrothion. Unterchlorigsaures Gas verpufft mit dem leicht entzündlichen Gase, und die wässrige unterchlorige Säure liefert Phosphor- und Salz-Säure. BALARD. Aehnlich wirkt wässriger unterchlorigsaurer Kalk (Chlorkalk). DALTON. — Das Phosphorwasserstoffgas verpufft durch den el. Funken mit Stickoxydul- oder Stickoxyd-Gas, zersetzt sich wenig durch kalte Untersalpetersäure, aber unter heftiger Wärmeentwicklung mit concentrirter Salpetersäure. — Das leicht entzündliche Gas zersetzt sich mit Arsensäure, GRAHAM (wohl unter Bildung von Phosphorarsen und Wasser); langsam mit Quecksilberoxydul, nicht mit Quecksilberoxyd, GRAHAM. Es zersetzt sich leicht mit schwach erhitztem Kupfer-Oxydul oder -Oxyd in Wasser, Phosphorkupfer und Phosphorsäure. H. ROSE. Es fällt sehr langsam die Bleioxyd-Salze, rascher die Kupferoxyd-Salze, und am schnellsten die Salze der edeln Metalle. Die Niederschläge sind meistens schwarz, und bestehen theils aus Phosphormetall, wie bei Kupfer, theils aus einer Verbindung von Phosphormetall mit Metallsalz, wie bei schwefel- oder salpetersaurem Quecksilberoxyd, welche weifse Niederschläge geben, theils aus reducirtem Metall, während die Flüssigkeit Phosphorsäure hält, wie bei Silber und Gold. H. ROSE. — Das aus Phosphor und weingeistigem Kali erhaltene Gas fällt nicht die in Wasser gelösten Salze von Antimon, Wismuth, Zink, Kadmium, Zinn, Blei, Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer (?), Platin, Rhodium und Iridium, dagegen die des Tellurs, Quecksilbers, Silbers, Goldes und Palladiums, immer unter Bildung von Phosphormetall; eben so wirkt es auf trocknes salpetersaures Silberoxyd oder Palladiumoxydul, während es trocknes salpetersaures Quecksilberoxyd und Chlorgold nicht zersetzt. BÖTTGER (*Beiträge* 2, 116).

10. Mehrere Chlormetalle zersetzen sich mit dem Phosphorwasserstoffgas bei gelindem Erwärmen in salzsaures Gas, dessen Volum das Dreifache vom Phosphorwasserstoffgas beträgt, und in Phosphormetall; oder in Salzsäure, freien Phosphor und freies Metall — Das leicht entzündliche Gas zersetzt das Chlor-Eisen, -Kobalt, -Nickel und -Kupfer, und bei stärkerm Erhitzen das Chlor-Chrom. H. ROSE. — Sublimat ($HgCl$) im leicht oder schwer entzündlichen Gase bis zum Verdampfen erhitzt, liefert unter starker Einwirkung 3 Maafs salzsaures Gas und ein gelbrothes Pulver; schon in der Kälte wirkt das leicht entzündliche Gas etwas ein. DUMAS. — Mit Sublimatlösung geben beide Phosphorwasserstoffgase einen gelben Niederschlag, aus Phosphor-Quecksilber und Chlor-Quecksilber bestehend. H. ROSE. — **11.** Mit Chlorphosphor in Salzsäure und Phosphor. H. ROSE.

Verbindungen. a. Mit Wasser. 1 Maafs ausgekochtes Wasser absorbirt nach GENGEMBRE 1/56, nach W. HENRY 1/47, nach H. DAVY 1/40, nach DALTON 1/8, nach RAYMOND 1/4 M. leicht entzündliches und nach H. DAVY 1/8 M. schwer entzündliches Gas. — Das damit beladene Wasser riecht wie das Gas, schmeckt nach RAYMOND herb, fade und widrig,

nach THOMSON äufserst bitter. Es entwickelt beim Sieden das absorbirte Gas in unverändertem Zustande. Es leuchtet nicht im Finstern. Der Luft (und wohl zugleich dem Lichte) ausgesetzt, entwickelt es Wasserstoffgas und setzt Phosphoroxyd ab. Es fällt nicht die Mangan-, Zink- und Eisen-Salze, aber die Blei-, Kupfer-, Quecksilber-, Silber- und Gold-Salze.

Fernere Verbindungen. a. Mit Vitriolöl. — b. Mit Hydriod. — c. Mit Hydrobrom. — d. Mit wassrigem Ammoniak?. — e. Mit mehreren Chlormetallen, wie Al^2Cl^3, $TiCl^2$, $SnCl^2$, $SbCl^3$. Die Verbindungen des Phosphorwasserstoffes mit Hydriod und Chlormetallen sind denen des Ammoniaks analog; es ist gleichgültig, ob man leicht oder schwer entzündliches Gas zu ihrer Darstellung anwendet. H ROSE. — f. Von Weingeist, Aether und fluchtigen Oelen verschluckbar.

Die Ursache der verschieden leichten Entzündlichkeit des Phosphorwasserstoffgases ist auf dreierlei Weise erklärt worden:

1. Das leicht entzündliche Gas hält, wenn man das freie Wasserstoffgas abrechnet, welches immer beigemengt ist, und beim Schütteln mit Kupfervitriollösung übrig bleibt, mehr Phosphor, als das schwer entzündliche. Hiernach nannte man ersteres *Phosphorwasserstoffgas im Maximum*, *Gas hydrogène perphosphoré*, letzteres *Phosphorwasserstoffgas im Minimum*, *Gas hydrogène protophosphoré.* Diese Ansicht schien durch DUMAS Bestätigung zu erhalten, nach dessen Analysen im erstern 2, im letztern 3 At. Wasserstoff mit 1 At Phosphor verbunden sind; s. dessen Analysen (S. 588). Das leicht entzündliche Gas unter Wasser in einer gut verschlossenen Flasche einige Wochen aufbewahrt, geht nach DUMAS unter Absatz von Phosphor in schwer entzündliches von gleichem Volum über; dieselbe Veränderung erleidet es durch längeres Erhitzen mit Weingeist. — LEVERRIERS Ansicht ist hiermit verwandt. Nach ihm ist das leicht entzündliche Gas ein Gemenge von schwer entzündlichem PH^3 und von mehr oder weniger PH oder wahrscheinlicher von PH^2; letzteres zerfällt beim Einwirken des Sonnenlichts über Wasser in niederfallendes PH (S. 584) und in PH^3 ($2\,PH^2 = PH + PH^3$), und somit bleibt reines schwer entzündliches Gas PH^3, welches im Sonnenlichte nichts mehr absetzt. Dieses schliefst er aus folgenden Versuchen: Das aus Phosphor und Kalkmilch durch sehr schwaches Erwärmen erhaltene Gas, über ausgekochtem Wasser in einer Flasche von dünnem Glase im Dunkeln aufbewahrt, setzt nichts ab, und behält seine leichte Entzündlichkeit; im Tageslichte farbt sich das Wasser in 2 St. gelb durch Zersetzung des absorbirten Gases und Abscheidung von PH, hierauf setzt auch das übrige Gas PH ab, um so schneller, je kräftiger das Licht, und wird damit schwer entzündlich. Besteht die Flasche aus dickem Glase, so bleibt das Gas in dem schwachen Tageslichte während dreier Wintermonate leicht entzündlich, aber im Tageslicht des Mais wird es völlig zersetzt. Im Sonnenlicht verliert das Gas über Wasser in 2—3 Stunden seine leichte Entzündlichkeit und erzeugt nach 6—8 Stunden keinen Nebel mehr an der Luft. Oefteres Abspülen der gelben Schicht, womit sich die Wandungen der Flasche bekleiden, beschleunigt die Zersetzung. Das Gewicht des abgesetzten PH beträgt ungefähr $^1/_{30}$, also beträgt das des PH^2, woraus es wahrscheinlich gebildet wurde, ungefähr $^1/_{15}$ des angewandten Gases. — Das völlig getrocknete leicht entzündliche Gas bleibt im Tageslicht ganz unverändert, und selbst 60 Stunden lang im Sonnenlicht des Juni; aber bei längerer Einwirkung desselben erfolgt theilweise Zersetzung, wodurch das Gas zwar seine leichte Entzündlichkeit verliert, aber an der Luft noch weifse Nebel gibt, und, über Wasser dem Lichte dargeboten, noch PH absetzt. Also wird die Zersetzung des PH^2 in PH und PH^3 durch Wasser sehr

begünstigt. — Lufthaltiges Wasser im Dunkeln oxydirt allmälig einen Theil vom PH des absorbirten Gases und schlägt den andern Theil nieder; doch wirkt es langsamer als Licht. LEVERRIER.

Hiermit hängen folgende ältere Erfahrungen zusammen: Das leicht entzündliche Gas setzt im Sonnenlicht rothe Phosphorsubstanz ab. A. VOGEL. — Es setzt auch im Dunkeln über [lufthaltigem ?] Wasser Phosphor ab, besonders beim Erkälten, und zeigt sich jetzt nur noch bei gewöhnlicher Temperatur entzündlich, wenn es der Luft in grofser Menge auf einmal dargeboten wird. VAUQUELIN.

2. Nach H. ROSE haben beide Gase dieselbe Zusammensetzung: PH^3; ihre verschieden leichte Entzündlichkeit muss aus einem isomeren Zustande erklärt werden. Allerdings hält das durch Erhitzen eines wässrigen Alkalis mit Phosphor erhaltene Gas eine gröfsere Menge von Phosphor, aber dieser ist nur in Dampfgestalt, vielleicht auch als PH beigemengt, und setzt sich in der Gasleitungsröhre ab. Leitet man das sich entwickelnde Gas durch eine mit Chlorcalcium gefüllte Vorlage und lange Glasröhre unter den Vorsichtsmaafsregeln, dass kein Verpuffen erfolgt, so setzt es den überschüssigen Phosphor (oder vielleicht Wasserstoffphosphor) ab, und das so erhaltene Gas in Flaschen aufgefangen, die mit ausgekochtem Wasser oder Quecksilber gefüllt sind, dann gut zugepicht und 2 Jahre lang dem kräftigsten Sonnenlichte ausgesetzt, setzt keinen Phosphor mehr ab und behält seine leichte Entzündlichkeit. — Erhitzt man in schwer entzündlichem Gas Phosphor bis zum Verdampfen, so zeigt es sich nach dem Erkalten keineswegs in leicht entzündliches Gas verwandelt. — Aber bei längerm Aufbewahren über Quecksilber unter gewöhnlichem Luftdruck wird es in einigen Fällen leicht entzündlich. — Ferner hat nach H. ROSE's Analysen das von dem beigemengtem Phosphordampf befreite leicht entzündliche Gas dasselbe spec. Gew. und dieselbe Zusammensetzung, PH^3, wie das schwer entzündliche. Auch geben beide Gase mit Hydriod und mit Chlormetallen Verbindungen, nach demselben Verhältnisse zusammengesetzt und mit denselben Eigenschaften begabt, und es hängt von der Art ab, wie man sie zersetzt, so lässt sich daraus leicht oder schwer entzündliches Phosphorwasserstoffgas entwickeln. Ein Chlormetall sei mit leicht oder mit schwer entzündlichem Gas verbunden worden, so entwickelt wässriges Ammoniak daraus immer leicht entzündliches Gas, und andere Flüssigkeiten schwer entzündliches. H. ROSE.

Wollte man dieser Ansicht beitreten, so würde jedenfalls die Isomerie nicht in dem engen Sinne genommen werden müssen, wie (S. 104), da die nach diesem Sinne isomeren Verbindungen Verschiedenheiten bei ihren Verbindungen mit andern Körpern und in ihren übrigen chemischen Verhältnissen zeigen, was bei den beiden Phosphorwasserstoffgasen nicht der Fall ist. Sondern es wäre bei ihnen etwa ein *dimorpher* Zustand anzunehmen und vorauszusetzen, dass sie, wofern man sie in den festen Zustand überzuführen vermöchte, eine verschiedene Krystallgestalt annehmen. Diese Hypothese erhielte durch den von FRANKENHEIM (S. 95) beobachteten analogen Fall eine kleine Stütze, sofern der Dampf des rothen Iodquecksilbers von dem des dimorphen gelben verschieden zu sein scheint.

3. GRAHAM nimmt die von H. ROSE bewiesene Thatsache an, dass die beiden Gase dieselbe Zusammensetzung: PH^3 haben, aber er erklärt ihre verschieden leichte Entzündlichkeit nicht aus 2 isomeren Zuständen, sondern aus fremdartigen Beimengungen. Nach ihm ist das völlig reine Phosphorwasserstoffgas schwer entzündlich; aber Spuren gewisser fremdartiger Stoffe können es leicht entzündlich machen, und andere können diese leichte Entzündlichkeit wieder heben. Seine Versuche wurden angestellt mit leicht entzündlichem Gase, durch Erhitzen von Kalkmilch mit Phosphor und mit schwer entzündlichem Gase, durch Erhitzen der gewässerten phosphorigen Säure erhalten.

a. Man kann das schwer entzündliche Gas durch Beimengung einer Spur des Dampfes von salpetriger Säure in leicht entzündliches nach folgenden

Weisen umwandeln: 1. Man bringt zum schwer entzündlichen Gase über Quecksilber eine kleine, mit salpetriger Säure gefüllte Glaskugel; die Säure verdunstet unter Bildung eines geringen weifsen Nebels; das erhaltene Gemenge ist wegen zu grofsen Gehaltes an salpetriger Säure nicht leicht entzündlich, verwandelt aber grofse Mengen von schwer entzündlichem Gas in leicht entzündliches. 1 Maafs Dampf der salpetrigen Säure auf 1000 bis 10000 Maafs schwer entzündliches Gas ist hinreichend. — 2. Man bringt zum Gase über Quecksilber einen Tropfen concentrirte Salpetersäure, welche durch ihre Wirkung auf das Quecksilber salpetrige Säure entwickelt. — 3. Man leitet durch ein Gemisch von 1 Maafs englischem Vitriolöl (so fern dieses etwas salpetrige Säure zu enthalten pflegt) und 3 Mafsen Wasser gleich nach dem Erkalten, ehe es noch an der Luft seine salpetrige Säure verloren hat, das schwer entzündliche Gas. — 4. Reines Wasserstoffgas dem schwer entzündlichen Gase beigemengt, macht dasselbe, wie schon H. Rose zeigte, nicht leicht entzündlich. Hält aber das Wasserstoffgas eine Spur salpetriger Säure, so besitzt es diese Kraft. Solches Wasserstoffgas erhält man beim Auflösen von Zink oder Eisen in Wasser und englischem (salpetrige Säure haltendem) Vitriolöl (blofs das im Anfange entwickelte Wasserstoffgas hält salpetrige Säure und ist hierdurch wirksam; 1 Maafs desselben macht $^1/_5$ bis 1 Maafs schwer entzündliches Gas leicht entzündlich); oder indem man reines Wasserstoffgas durch das Gemisch von 1 Maafs englischem Vitriolöl und 3 M. Wasser gleich nach dem Abkühlen leitet, oder indem man Wasserstoffgas mit einem frischen Gemisch von rauchender Salpetersäure und Wasser zusammenstellt. Reines Stickoxydgas, durch Waschen mit Kali von den Dämpfen der salpetrigen Säure befreit, verwandelt bei keinem Verhältnisse das schwer entzündliche Gas in leicht entzündliches; aber 1 Maafs ungewaschenes Stickoxydgas gibt wegen der beigemengten salpetrigen Säure mit 1000 bis 2000 M. schwer entzündlichem Gas ein leicht entzündliches Gemisch; dieses entsteht nicht bei mehr als $^1/_{1000}$ und bei weniger als $^1/_{2000}$ Stickoxydgas.

Das Gas, welches durch salpetrige Säure leichte Entzündlichkeit erhalten hat, verliert dieselbe über Quecksilber (welches die salpetrige Säure zersetzt) in 8 Tagen, über Wasser später; es verliert sie schnell in Berührung mit Kaliumamalgam, phosphoriger Säure, Vitriolöl (welches wohl die salpetrige Säure absorbirt), Kohle und flüchtigen Oelen, langsam in Berührung mit Kalilauge, nicht mit Phosphorsäure.

b. Das leicht entzündliche Gas verliert seine leichte Entzündlichkeit unter folgenden Umständen: 1. Aufbewahren über lufthaltigem Wasser, ohne dass sich dabei Phosphor absetzt, oder Beimengung von sehr wenig Luft, daher schon Kork oder Gyps durch die in ihren Poren enthaltene Luft das Gas schwer entzündlich machen. — 2. Beimengung von ungefähr 5 Maafs Wasserstoff-, 2 kohlensaurem, 1 ölerzeugendem, $^1/_2$ Hydrothion-, $^1/_3$ Ammoniak-, $^1/_{10}$ Stickoxyd- oder $^1/_{20}$ M. salzsaurem Gas zu 1 Maafs leicht entzündlichem Gas. Das mit $^1/_{10}$ M. Stickoxydgas gemengte Gas gibt an der Luft rothe Dämpfe; das mit $^1/_{20}$ M. gemengte entzündet sich erst, während die Blase in der Luft aufsteigt, mit einer Art von Knall. — 3. Concentrirte Phosphorsäure, Schwefelsäure oder Arsensäure, womit die Wandungen des Gefäfses befeuchtet sind, heben die leichte Entzündlichkeit zum Theil unter wechselseitiger Zersetzung, in 2—3 Minuten; auch arsenige Säure und Quecksilberoxydul wirken schnell, Kalilauge erst in einigen Stunden. — 4. Kalium für sich, und sogar eine Lösung, die 1 Gran Kalium in 50 ℔ Quecksilber hält, worüber das Gas steht, machen es in wenigen Minuten schwer entzündlich. — 5. 1 Maafs Holzkohle, glühend unter Quecksilber abgekühlt, dann in 500 M. leicht entzündliches Gas gebracht, absorbirt in 5 Minuten 10 Maafs und macht den Rest in $^1/_2$ Stunde schwer entzündlich, wohl durch Absorption des besondern Princips, welches die

leichte Entzündlichkeit ertheilt. Beim Erhitzen entwickelt die Kohle schwer entzündliches Gas, bei 50 Maafs Gas erfolgt die Wirkung von 1 Maafs Kohle in 5 Minuten. Aehnlich wirkt gebrannter Thon. In Wasser gelöschte Kohle dagegen, so wie Platinschwamm, Quecksilberoxyd und Eisenvitriollösung heben die leichte Entzündlichkeit nicht auf.

Nach allem diesen muss das leicht entzündliche Gas einen besondern Stoff enthalten, der ihm diese Eigenschaft ertheilt; dieser Stoff kann nicht salpetrige Säure sein; er ist vielleicht eine niedrigere Oxydationsstufe des Phosphors. So weit GRAHAM.

Erhitzt man das leicht entzündliche Gas in einer Glasröhre über Quecksilber stark durch Kohlen, so setzt es keinen Phosphor ab, verliert aber seine leichte Entzündlichkeit. A. VOGEL (*J. pr. Chem.* 6, 348).

Phosphor und Kohlenstoff.

Phosphorkohle? — Man erhält sie nach THOMSON (*Ann. Phil.* 8, 157), wenn man Phosphorcalcium durch Wasser zersetzt, dann den Kalk in überschüssiger Salzsäure auflöst, wo die, auf einem Filter zu sammelnde und schnell auszuwasehende Phosphorkohle zurückbleibt. — Braungelbes, weiches, geschmack- und geruch-loses Pulver, nicht schmelzbar. — Enthält nach THOMSON 38 Kohle auf 62 Phosphor. Verändert sich unter 100° nicht in trockner Luft, entzündet sich bei der Rothglühhitze, wo der Phosphor zu Phosphorsäure verbrennt und die Kohle unverbrannt zurückbleibt. Zieht aus der Luft Wasser an, und bildet damit Kohlenwasserstoffgas und Kohlensäure. THOMSON. — Ist wohl blofs ein Gemenge von Phosphoroxyd und Kohle, welche vielleicht aus etwas im Kalke übriggebliebener Kohlensäure abgeschieden war.

Etwas Aehnliches bleibt beim Durchpressen des bei der Destillation von kalkhaltiger Phosphorsäure mit Kohle erhaltenen rohen Phosphors durch Gemsleder zurück (S. 557). Entfernt man hieraus den Phosphor durch Destilliren, so entwickelt der dunkelpomeranzengelbe Rest erst in der Rothglühhitze [bei welcher das Phosphoroxyd zersetzt wird] Phosphor, und lässt Kohle. BERZELIUS (*Lehrb.* 1, 312).

Phosphor-Kohlenoxydgas? — Bereitet man den Phosphor durch Destillation von Phosphorsäure mit Kohle (S. 556), so verdichtet sich in der Vorlage nicht sämmtlicher Phosphor, sondern ein Theil bleibt im entwickelten Gase gelöst. Dieses, durch Schütteln mit Kalkmilch von der Kohlensäure befreit, zeigt ungefähr dasselbe spec. Gewicht, wie die gemeine Luft, riecht unangenehm, röthet nicht Lackmus, setzt bei langem Stehen keinen Phosphor ab, leuchtet nicht beim Zutritt von Sauerstoffgas, verbrennt damit in höherer Temperatur mit geringerer Verpuffung, als Wasserstoffgas, und mit weifser Flamme, und erzeugt dabei Phosphorsäure, Kohlensäure und Wasser. Es reducirt Gold und Silber aus ihren Auflösungen in Säuren. TROMMSDORFF (*A. Tr.* 10, 1, 30), welcher dieses Gas zuerst unterschieden hat, sieht es als eine Verbindung von Phosphor, Kohlenstoff und Wasserstoff an, und er nennt es *phosphorhaltiges Kohlenwasserstoffgas.* — Wohl blofs ein Gemenge von Kohlenoxydgas, Wasserstoffgas und Phosphorwasserstoffgas.

Phosphor und Phosphor.

Phosphorsaures Phosphoroxyd.

Die gelbe Schicht von phosphorsaurem Phosphoroxyd, welche bei der Darstellung 5) des Phosphoroxyds entsteht (S. 562 — 563), wird, um sie von der anhängenden Phosphor-, phosphorigen und Salz-Säure zu befreien, im Glaskolben,

in welchem sie sich abgesetzt hat, zuerst mit Aether gewaschen, der das meiste der freien Säuren entzieht, dann mit absolutem Weingeist behandelt, welcher den Rest derselben nebst dem phosphorsauren Phosphoroxyd und wenig Phosphor löst. Man mischt die vom ungelösten Phosphor abfiltrirte Flüssigkeit mit absolutem Aether, welcher den Phosphor und die freie Phosphor-, phosphorige und Salz-Säure gelöst behält und das phosphorsaure Phosphoroxyd fällt. Dieser Niederschlag wird mit Aether gewaschen, und, um ihn vollends zu reinigen, nochmals in Weingeist gelöst und durch Aether gefällt. Hierauf bringt man ihn in eine Schale, entfernt den meisten Aether mittelst des Stechhebers, und lässt den übrigen im Vacuum über Vitriolöl verdunsten. Das phosphorsaure Oxyd bleibt zurück, mit etwas organischer Materie des Aethers, die sich nicht entfernen lässt, verbunden.

Pomeranzengelb, leicht zu pulvern, geruchlos, von sehr schwachem Geschmack.

Ist ungefähr: $4 P^2O, 3 PO^5$.

Zerfällt in einiger Zeit von selbst in Phosphorsäure und Phosphoroxyd. — Löst sich, frisch bereitet, völlig im Wasser, aber die gelbe Lösung setzt bei gewöhnlicher Temperatur in einigen Stunden, bei 80° sogleich, gelbes Oxydhydrat ab. — Die noch nicht zersetzte wassrige Lösung bräunt sich stark mit Kali, ohne Fällung, wohl durch Bildung eines phosphorsauren Phosphoroxyd-Kalis; aber beim Erhitzen fällt Phosphoroxyd in Verbindung mit etwas Kali nieder. — Weingeist löst das frisch bereitete phosphorsaure Oxyd völlig, mit gelber Farbe. LEVERRIER (*Ann. Chim. Phys.* 65, 257).

Fernere Verbindungen des Phosphors.

A. Mit Schwefel. — B. Mit Selen. — C. Mit Iod. — D. Mit Brom. — E. Mit Chlor. — F. Mit Fluor. — G. Mit Stickstoff.

H. Mit den meisten Metallen zu *Phosphormetallen*. Seine Affinität zu den Metallen ist geringer, als die des Schwefels. Man bildet die Phosphormetalle: 1. indem man Phosphor mit Metall bei einer höhern Temperatur zusammenbringt, wobei die Verbindung oft unter Feuerentwicklung erfolgt; 2. indem man reine oder kalkhaltige Phosphorsäure und Metall mit oder ohne Kohle zusammenglüht, wobei ein Theil des Metalls oder die Kohle den Sauerstoff der Phosphorsäure aufnimmt; 3. durch Erhitzen einiger Metalloxyde mit Phosphor, wo sich ein Theil des Phosphors mit dem Sauerstoff zu Phosphorsäure, der andere mit dem Metalle des Oxyds zu Phosphormetall vereinigt; 4. durch Glühen eines phosphorsauren Metalloxyds mit Kohle; 5. durch Zusammenbringen von Phosphorwasserstoff mit Chlor-

metallen, Metalloxyden und ihren Salzen. — Die Phosphormetalle sind fest, und fast alle spröde; zeigen meistens Metallglanz und sind undurchsichtig. — In sehr hoher Temperatur verlieren mehrere Metalle ihren Phosphor; an der Luft oxydirt sich bei gewöhnlicher Temperatur nur bei einigen Phosphormetallen der Phosphor oder auch zugleich das Metall; in der Hitze findet jedesmal Verbrennung des Phosphors und bisweilen Bildung eines phosphorsauren Oxyds statt. Salpetersäure oder unterchlorige verwandeln sie in phosphorsaure Metalloxyde. Die Verbindungen des Phosphors mit den Alkalimetallen zersetzen das Wasser in Phosphorwasserstoffgas, unterphosphorige Säure und Metalloxyd.

I. Mit Weingeist, Aether, flüchtigen und fetten Oelen, Wachs und Harzen.

SECHSTES CAPITEL.

SCHWEFEL.

Schwefel im Allgemeinen:

H. Davy. *Schw.* 1, 473, 484; auch *Gilb.* 35, 278; 36, 184. — Ferner: *Schw.* 7, 508; auch *Gilb.* 36, 184.

Gay-Lussac u. Thénard. *Recherch.* 1, 187; auch *Ann. Chim. Phys.* 73, 229; auch *Schw.* 1, 488; auch *Gilb.* 35, 292.

Dumas. *Ann. Chim. Phys.* 36, 83; auch *N. Tr.* 17, 1, 197.

Marchand u. Th. Scheerer. *J. pr. Chem.* 24, 129.

Unterschweflige Säure:

Gay-Lussac. *Ann. Chim.* 85, 199.

Herschel. *Ed. Phil. J.* 1, 8 u. 396; 2, 154; auch *N. Tr.* 5, 2, 308.

Niederschwefelsäure:

Langlois. *Compt. rend.* 10, 461, auch *J. pr. Chem.* 20, 61. — Ferner: *Ann. Chim. Phys.* 79, 77; auch *Ann. Pharm.* 40, 102.

Pelouze. *Ann. Chim. Phys.* 79, 85.

Schweflige Säure:

Fourcroy u. Vauquelin. *Ann. Chim.* 24, 229; auch *Crell Ann.* 1800, 2, 299 u. 388 (das Ende fehlt hier).

Bussy. *J. Pharm.* 10, 202; auch *Ann. Chim. Phys.* 26, 63; auch *Schw.* 41, 451; *Pogg.* 1, 237; *Kastn. Arch.* 2, 127 u. 241; *Mag. Pharm.* 7, 160; *Berl. Jahrb.* 26, 2, 45 (!).

Delarive. *Bibl. univ.* 40, 196; auch *N. Tr.* 20, 1, 197; Ausz. *Pogg.* 15, 523; Ausz. *Schw.* 55, 232.

Unterschwefelsäure.

Welter u. Gay-Lussac. *Ann. Chim. Phys.* 10, 312; auch *Schw.* 29, 182; auch *Gilb.* 65, 252.

Heeren. *Pogg.* 7, 55.

Schwefelsäure:

Bildung: CLEMENT u. DESORMES. *Ann. Chim.* 59, 329; auch *N. Gehl.* 4, 456.

Wasserfreie: F. C. VOGEL. *Schw.* 4, 121, — BUSSY. *Ann. Chim. Phys.* 26, 411; auch *J. Pharm.* 10, 368; auch *Mag. Pharm.* 8, 69; auch *N. Tr.* 9, 2, 65. — WACH. *Schw.* 50, 1. — H. ROSE. *Pogg.* 39, 173.

Schwefelsaure Salze: GAY-LUSSAC. *Mem. d'Arcueil* 1, 215; auch *N. Gehl.* 4, 465; auch *Gilb.* 27, 86. — Ferner: *Ann. Chim. Phys.* 63, 431; auch *Ann. Pharm.* 22, 305; auch *J. pr. Chem* 11, 65. — GRAHAM. *Phil. Mag. J.* 6, 329. — *Ann. Pharm.* 29, 27.

Wasserstoffschwefel:

SCHEELE. *Von der Luft und dem Feuer.* 158. — BERZELIUS. *Lehrb.* 2, 218. — THÉNARD. *Ann. Chim. Phys.* 48, 79; auch *Schw.* 64, 281; auch *Ann. Pharm.* 2, 11; auch *N. Tr.* 25, 2, 198. — LIEBIG. *Ann. Pharm.* 2, 27; — 18, 170.

Hydrothion:

SCHEELE. *Opuscula* 1, 182. — BERTHOLLET. *Scher. J.* 1, 367. — FOURCROY. *Crell Ann.* 1793, 2, 64. — A. VOGEL. *J. Phys.* 82, 329. — BISCHOF. *Schw.* 39, 38. — H. ROSE. *Pogg.* 47, 161.

Schwefelkohlenstoff:

LAMPADIUS. *A. Gehl.* 2, 192. — CLEMENT u. DESORMES. *Ann. Chim.* 42, 121; auch *Scher. J.* 10, 512; auch *Gilb.* 13, 73. — TROMMSDORFF. *A. Tr.* 17, 1, 29. — AM. BERTHOLLET. *Gilb.* 28, 427. — VAUQUELIN u. ROBIQUET. *Ann. Chim.* 61, 145; auch *N. Gehl.* 4, 12; auch *Gilb.* 28, 453. — CLUZEL. *Ann. Chim.* 84, 72. — BERTHOLLET, THÉNARD u. VAUQUELIN. *Ann. Chim.* 88, 252; auch *Schw.* 9, 301. BERZELIUS u. MARCET. *Schw.* 9, 284; auch *Gilb.* 48, 135. — BERZELIUS. *Gilb.* 48, 177; auch *Schw.* 34, 75. — ZEISE. *Schw.* 36, 1; 41, 98 u. 170; 43, 160. — BERZELIUS. *Pogg.* 6, 444. — COUERBE. *Ann. Chim. Phys.* 61, 225; Ausz. *J. pr. Chem.* 28, 83.

Schwefelboron: BERZELIUS. *Pogg.* 2, 145.

Schwefelphosphor: MARGGRAF. *Chym. Schrift.* 1, 47. — PELLETIER. *Ann. Chim.* 4, 1. — FARADAY. *Ann. Chim. Phys.* 7, 71. — R. BÖTTGER. *Schw.* 67, 141; 68, 136. — *J. pr. Chem.* 12, 357. — LEVOL. *Ann. Chim. Phys.* 67, 332; auch *J. pr. Chem.* 15, 119. — A. DUPRÉ. *Ann. Chim. Phys.* 73, 435; Ausz. *J. pr. Chem.* 21, 253.

Schwefelmetalle:

Schwefelalkalimetalle: VAUQUELIN. *Ann. Chim. Phys.* 6, 5; auch *N. Tr.* 2, 2, 270. — THÉNARD. *Ann. Chim.* 83, 132; auch *Gilb.* 44, 94. — GAY-LUSSAC. — *Ann. Chim.* 78, 86; auch *Gilb.* 41, 328; auch *Schw.* 24, 234. — *Ann. Chim. Phys.* 6, 321; auch *N. Tr.* 3, 1, 195. — *Ann. Chim. Phys.* 30, 24; auch *N. Tr* 12, 2, 195. — BERZELIUS. *Schw.* 34, 1. — BERTHIER. *Ann. Chim. Phys.* 22, 225; auch *N. Tr.* 9, 1, 66. — *Ann. Chim. Phys.* 24, 273; auch *Mag. Pharm.* 5, 284. — H. ROSE. *Pogg.* 55, 415.

Schwere Schwefelmetalle und Schwefelsalze: DEIMAN, TROOSTWYK, NIEUWLAND, BONDT u. LAUWERENBURGH. *Crell Ann.* 1793, 2, 383. — ARFVEDSON. *Pogg.* 1, 49; auch *N. Tr.* 10, 2, 144. — BERZELIUS. *Pogg.* 6, 425.

Soufre, *Sulphur.*

Geschichte. Der Schwefel ist schon seit den ältesten Zeiten bekannt. — Die Schwefelsäure war vielleicht schon den Arabern bekannt, jedoch erwähnt BASILIUS VALENTINUS zuerst ihre Bereitung aus Eisenvitriol; seit 1720 kam zuerst in England ihre Bereitung durch Verbrennen des Schwefels in Gebrauch. Die beim Erhitzen des rauchenden Vitriolöls übergehende weifse Materie, die man schon lange als *Eisöl* oder *Oleum glaciale Vitrioli* kannte, hielt DOLLFUSS (*Crell Ann.* 1785, 1, 438) und

Fourcroy (*Crell Ann.* 1791, 1, 363) für eine mit schwefliger Säure verbundene concentrirte, Winterl für eine mit überschüssigem Sauerstoff verbundene, F. C. Vogel für eine sehr entwässerte, mit einem unwägbaren begeistigenden Principe verbundene Schwefelsäure; allein gerade Vogel's Versuche, so wie Döbereiner's (*Schw.* 13, 476), C. G. Gmelin's (*Schw.* 27, 439), Ure's (*Quart. J. of Sc.* 19, 62) und Bussy's (*J. Pharm.* 10, 368) bestätigten die schon von Scheele (*Opusc.* 2, 284) und Guyton-Morveau (in seinen *Grundsätzen über die sauren Salze* 1, 179) vorgetragene und jetzt allgemeine Ansicht, dass dieses Eisöl als wasserfreie Schwefelsäure zu betrachten sei. — Die verhältnissweise Zusammensetzung der Schwefelsäure erforschten vorzüglich Richter, Klaproth, Bucholz und Berzelius. — Die schon lange beim Verbrennen des Schwefels beobachtete schweflige Säure wurde zuerst von Stahl genauer untersucht; 1771 von Scheele; 1774 von Priestley, der sie zuerst über Quecksilber als Gas auffing; 1782 u. 1789 von Berthollet, und 1797 von Fourcroy u. Vauquelin, welche viele schwefligsaure Salze kennen lehrten. Monge u. Clouet stellten die schweflige Säure zuerst im tropfbaren Zustande dar, in welchem sie vorzüglich Faraday, Bussy, Wach und Delarive untersuchten. — Die unterschwefligsauren Verbindungen wurden zuerst von Vauquelin (*Crell Ann.* 1800, 2, 286), dann von Gay-Lussac und Herschel untersucht. — Welter und Gay-Lussac entdeckten die Unterschwefelsäure, Langlois die Niederschwefelsäure.

Den von Scheele entdeckten Wasserstoffschwefel untersuchten vorzüglich Berzelius, Thénard und Liebig. — Das Hydrothion wurde zwar schon von Rouelle d. J. bemerkt, jedoch von Scheele genauer, auch seiner Zusammensetzung nach, untersucht; nach ihm beschäftigten sich besonders Bergman, Kirwan, Berthollet, Proust, Thénard, Gay-Lussac, Berzelius und H. Davy mit seinen Verhältnissen.

Der 1796 von Lampadius entdeckte Schwefelkohlenstoff wurde von ihm und von Am. Berthollet für eine Verbindung des Schwefels mit Wasserstoff, von Cluzel für eine Verbindung des Schwefels mit Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff erklärt, allein die Versuche von C. L. Berthollet, Thénard u. Vauquelin, und von Berzelius u. Marcet bestätigten die schon von Clement u. Desormes angegebene Zusammensetzung aus Schwefel und Kohlenstoff. — Zeise entdeckte die aus der Behandlung des Schwefelkohlenstoffs mit Alkalien und Weingeist hervorgehende Hydrothiocarbonsäure, Hydrothionschwefelblausäure und Xanthonsäure.

Das Schwefelboron entdeckte Berzelius. Den zuerst von Marggraf dargestellten Schwefelphosphor untersuchten Pelletier, Faraday, Mitscherlich, Böttger, Levol und Dupré.

Die bei der Verbindung des Schwefels mit den Metallen häufig erfolgende Feuerentwicklung war zwar schon von Scheele bemerkt; Deiman, Troostwyk, Nieuwland, Bondt u. Lauwerenburgh zeigten jedoch zuerst, dass diese Feuerentwicklung auch bei abgehaltener Luft erfolge. Die Natur der Schwefellebern wurde vorzüglich von Vauquelin, Gay-Lussac und Berzelius aufgehellt. Letzterer erforschte aufserdem am genausten die übrigen Schwefelmetalle und begründete die Lehre von den Schwefelsalzen.

Vorkommen. 1. Gediegen. 2. Als schweflige Säure. 3. Als Schwefelsäure. 4. Als Hydrothion. 5. In den Schwefelmetallen. 6. In einigen organischen Verbindungen.

Darstellung. 1. Man trennt den gediegenen Schwefel durch Destillation von beigemengter Erde. In Sicilien destillirt man den vulkanischen Schwefel in grofsen irdenen, oben zur Seite mit einem Schnabel versehenen Töpfen. — 2. Aus Schwefelkies oder Kupferkies entwickelt man einen Theil des Schwefels

durch Temperaturerhöhung, und zwar: a. in *Rösthaufen.* Eine quadratische Fläche wird mit einigen Schichten Scheitholz belegt; auf dieses thürmt man den grob verkleinerten Kupferkies in Gestalt einer abgestumpften Pyramide; die Seitenwände derselben werden durch eine Schicht erdiger Substanzen für den Luftzug undurchdringlich gemacht. Die Entzündung des Holzes geschieht durch einen in der Mitte der Pyramide hinabgehenden Canal; sie theilt sich dem Erze mit, und pflanzt sich durch dieses fort. Sein Schwefel verbrennt theils zu schwefliger Säure, theils erhebt er sich als Dampf bis an die obere Abstumpfungsfläche der Pyramide und verdichtet sich daselbst in Vertiefungen, die in dieselbe gestofsen und zu unterst mit Erde ausgeglättet sind. Hieraus wird er von Zeit zu Zeit ausgeschöpft. Schlüter (*Unterricht von Hüttenwerken,* 154). — b. In *Röstöfen.* Das Erz wird zwischen 4, unten mit Luftlöchern versehenen Mauern über Holz aufgehäuft und mit Erde bedeckt; nach Entzündung des Holzes führt der Luftzug mittelst im obern Theil des Ofens angebrachter Seitenröhren den Schwefeldampf in eine Verdichtungskammer. Ferber (*Beitr. zur Mineralgeschichte.* 1, 220). Ist der Ofen eng und hoch, so lässt sich im Verhältniss, als das verbrannte Erz unten hinweggenommen wird, oben wieder frisches aufgeben; die Bedeckung findet dann nicht durch Erde, sondern durch Platten statt, und die Röstung ist eine fortwährende; nachdem einmal die Entzündung des Erzes durch Steinkohle oder Holz eingeleitet wurde, pflanzt sie sich im Erze fort. (*Bergmännisches J.* 3, 1). — c. In *Schwefeltreiböfen* oder *Schwefelbrennöfen.* Mehrere thönerne oder gusseiserne Röhren, die *Schwefelröhren,* liegen in einem gemeinschaftlichen Ofen sehr wenig geneigt neben einander. Sie werden durch die obere weitere Oeffnung, die während des Brennens verschlossen ist, mit Schwefelkies gefüllt Aus der untern engern Oeffnung fliefst der Schwefel in das gusseiserne *Vorsetzkästchen* ab. Das nach dem Brennen aus der obern Oeffnung herauszuziehende Einfach-Schwefeleisen, die *Schwefelbrände,* dient zu Eisenvitriol. Schlüter (*Unterr. von Hüttenwerken.* 37).

Reinigung. Der nach einer dieser Weisen erhaltene *Rohschwefel* oder *Treibschwefel* kann mit erdigen und Erztheilen gemengt sein, und Schwefelarsen, Selenschwefel und Asphalt aufgelöst enthalten; er wird gereinigt: 1. durch Schmelzen und Decanthiren. — Man schmelzt den Schwefel im gusseisernen Kessel, entfernt die gröbern Körper mittelst einer durchlöcherten Kelle, und giefst den Schwefel nach längerem Stehen von den niedergefallenen feineren Pulvertheilen ab. Diese Reinigungsweise ist die unvollkommenste. — 2. Durch Destillation im *Schwefelläuterofen.* Nach der ältern Einrichtung ist dieses ein Galeerenofen, an dessen beiden Seiten gusseiserne Krüge, die *Läuterkrüge,* auf Bänken stehen. Sie sind mit Rohschwefel gefüllt und mit einem eisernen oder irdenen Helm, dem *Sturz,* versehen, dessen Schnabel in eine aufserhalb des Ofens befindliche Vorlage geht. Schlüter (*Unterr. von Hüttenwerken.* 39). — Neuere Einrichtung von Michel: In einem grofsen gusseisernen Kessel, über welchem ein Gewölbe gemauert ist, wird Schwefel bis zum Kochen erhitzt; der Dampf begibt sich durch einen weiten aus Backsteinen gemauerten Canal seitwärts in eine grofse, eben so gemauerte Kammer, und verdichtet sich hier zuerst in Gestalt von Schwefelblumen, sammelt sich aber, wenn die Arbeit Tag und Nacht fortgesetzt und dadurch die Temperatur der Kammer bis zum Schmelzpunct des Schwefels erhöht wird, im geschmolzenen Zustande auf dem Boden, und kann durch eine Seitenöffnung abgelassen werden. (*Dictionn. Technolog.* Paris 1831. 19, 491). — 3. Durch Sublimation. — Auch hierzu dient der Michel'sche Apparat, nur wird die Arbeit öfters

unterbrochen, dass die Kammer nicht zu heiſs wird. Der Schwefel setzt sich in pulveriger Gestalt an ihre Wandungen.

Der durch Schmelzen oder Destilliren gereinigte Schwefel wird in nassen hölzernen Formen theils in käsförmige Massen geformt, *Schwefelbrode*, theils in Stangen, *Stangenschwefel, Sulphur citrinum;* der sublimirte bildet die *Schwefelblumen, Flores sulphuris*, die durch Waschen mit Wasser von der anhangenden schwefligen und Schwefelsäure zu befreien sind.

Der nach (1) gereinigte Schwefel kann noch Erd- und Erz-Theile, und der nach (1, 2 u. 3) gereinigte kann noch Arsen, Selen und bituminose Theile enthalten. Vauquelin (*Ann. Chim. Phys.* 25, 50). Durch wiederholte theilweise Destillation, wobei diese Stoffe, als weniger flüchtig, vorzugsweise zurückbleiben, wird er immer reiner. Nach Osann (*Kastn. Arch.* 4, 344) lässt er erst bei der fünften bis sechsten Destillation keinen kohligen Rückstand mehr.

Stangenschwefel für sich, so wie Schwefelblumen mit Wasser, entwickeln beim Erhitzen Hydrothiongas. Payen (*J. Pharm.* 8, 371). Feuchter Schwefel gibt beim Erhitzen Hydrothiongas. Pleischl (*Kastn. Arch.* 4, 340). Schwefel entwickelt während der Verbindung mit Metallen, wie Kupfer, 0,1 Proc. oder weniger Wasserstoffgas, wenn er aber zuvor für sich geschmolzen wurde, nur eine Spur. Dumas (*Ann. Chim. Phys.* 50, 176). Hiernach hält der Schwefel entweder Hydrothion absorbirt, wie Planche und Dumas annehmen, oder er enthält Wasserstoffschwefel, oder der Wasserstoff rührt vom Asphalt oder Wasser her.

Den Gehalt des Schwefels an Arsen erkennt man nach Berzelius durch Abdampfen des fein gepulverten Schwefels mit Salzsäure zur Trockne, Ausziehen des Rückstandes mit Weingeist, und Fällen des Arsens aus dem Filtrate durch Zink. Aehnlich verfährt Westrumb, der jedoch Salz- und Salpeter-Säure zugleich anwendet. — Geiger u. Reimann (*Mag. Pharm.* 19, 139) digeriren den fein gepulverten Schwefel unter Schütteln mit Ammoniak, und filtriren. Hält das Filtrat viel Schwefelarsen, so fällt dieses sogleich beim Zusatz von Salzsäure nieder; hält es wenig, nach vorherigem Abdampfen mit wenig Kali bis auf einige Tropfen. Aus reinem Schwefel nimmt Ammoniak nichts auf.

Selen findet man im Schwefel durch Auflösen desselben in kochender Kalilauge, oder Schmelzen desselben mit kohlensaurem Kali und Auflösen der Masse in Wasser. Das Filtrat, mehrere Tage der Luft dargeboten, setzt das Selen ab.

Eigenschaften. Der feste Schwefel ist dimorph (S. 93 bis 94) und amorph (S. 99, unten).

a. Der natürliche und der aus der Lösung in Schwefelkohlenstoff krystallisirte Schwefel erscheint in spitzen Rhombenoktaedern. (*Fig.* 41—44 u. a.) a : a' = 84° 58'; a' : a⁵ = 143° 17'; u : u' = 78° 1'; a' : p = 108° 21½'. Spaltbar nach den Flächen a. Mitscherlich (*Ann. Chim. Phys.* 24, 265). — Spec. Gew. 2,0454. — Des gediegenen: 2,033 Brisson, 2,050 Karsten, 2,062 bis 2,070 Marchand u. Scheerer, 2,072 Mohs; des aus Schwefelkohlenstoff krystallisirten: 1,927 Bischof, 2,050 Marchand u. Scheerer; des Stangenschwefels: 1,868 Böckmann, 1,990 Brisson, 1,977 bis 2,000 Thomson; der Schwefelblumen, bei 4° im Vacuum 2,086 Le Royer u. Dumas. — Sehr spröde und zerbrechlich, knistert beim Erwärmen mit der Hand durch Erzeugung von Rissen. Blassgrünlichgelb, beim jedesmaligen Erwärmen pomeranzengelb.

Durchsichtig oder durchscheinend. Lichtbrechende Kraft zu der des Wassers nach WOLLASTON = 0,204 : 0,1336. Leitet nicht die Elektricität; wird beim Reiben mit andern Körpern — elektrisch. — Von schwachem Geruch beim Reiben, von sehr schwachem Geschmack.

b. Lässt man geschmolzenen Schwefel langsam zur Hälfte erstarren, und giefst den flüssig gebliebenen Theil nach Durchbohrung der Rinde ab, so erhält man ihn in sehr langen, aber sehr dünnen, schiefen rhombischen Säulen, dem 2 und 1gliederigen Xsystem angehörend. Grundform (*Fig.* 81) nebst den Flächen *a*, a und m. u' : u = 90° 32'; m : i = 95° 46'. MITSCHERLICH. vgl. KUPFFER (*Pogg.* 2, 41), BERNHARDI (*N. Tr.* 9, 2, 3). — Spec. Gew. 1,982. MARCHAND u. SCHEERER. Nach der (S. 94) benutzten Angabe von BREITHAUPT (*J. pr. Chem.* 4, 257) sollen die Krystalle b nicht blofs etwas härter, sondern auch spec. schwerer sein, als die Krystalle a. — Blafs bräunlichgelb; völlig durchsichtig. Die Krystalle werden bei gewöhnlicher Temperatur in einigen Tagen undurchsichtig, blafsgelb und specifisch schwerer, indem sie innerlich in den Zustand a übergehen, und äufserlich noch Afterkrystalle von b darstellen. — Die leiseste Erschütterung, schon das Anblasen, begünstigt diese Umwandlung; lässt man die Krystalle möglichst langsam und ruhig 24 Stunden lang erkalten, so sind sie jetzt haltbarer. Die Umwandlung in a beginnt mit der Bildung einzelner hellgelber undurchsichtiger Puncte, die sich allmälig ausbreiten. Sind die Krystalle ganz undurchsichtig geworden, so ist ihr spec. Gew. von 1,982 auf 2,038 gestiegen. Bei diesem Uebergang in a bilden sich immer Risse im Innern Erhitzt man umgekehrt Schwefel 12 Stunden lang auf 100 bis 110°, so sinkt sein spec. Gew. von 2,049 auf 1,985; dasselbe steigt aber nach mehreren Tagen in der gewöhnlichen Temperatur wieder auf 2,048. Lässt man Schwefel erstarren, in den ein Thermometer taucht, und erschwert die Abkühlung des erstarrten Schwefels durch Umgebung mit Baumwolle, so bewirken schwache Schläge an den Becher ein Steigen des Thermometers um ¼ bis 1° und wiederholte um 2 bis 3°, indem der durch die Erschütterung beschleunigte Uebergang des Schwefels b in Schwefel a mit Wärmeentwicklung verknüpft ist. Ist einmal der Schwefel völlig undurchsichtig geworden, so bewirkt Erschütterung kein Steigen des Thermometers mehr. MARCHAND u. SCHEERER. — Der Stangenschwefel ist gleich nach dem Giefsen Schwefel b, aber nach einiger Zeit Schwefel a. — Die Schwefelblumen erscheinen unter dem Mikroskop nicht als Krystalle, sondern als undurchsichtige glatte Kügelchen von nicht krystallischem Bruche. FRITZSCHE.

c. *Weicher, amorpher Schwefel.* Bis zum dicken Fliessen erhitzter, dann in möglichst kaltes Wasser gegossener Schwefel erscheint weich und rothbraun, und von 1,957 bis 1,961 spec. Gew.; dieses steigt, wenn er ganz fest geworden, aber noch braun gefärbt ist, auf 1,980 und wenn er ganz gelb geworden ist, auf 2,041. MARCHAND u. SCHEERER. Nach OSANN ist das spec. Gew. von c 2,027. vergl. (S. 99 bis 100) — Der weiche Schwefel erhärtet erst in 20 bis 30 Stunden, DUMAS (durch den Uebergang in Schwefel a). — Die dem amorphen Zustand eigenthümliche braune Färbung kann durch den dem Schwefel öfters beigemengten Asphalt, der in der Hitze verändert wird, erhöht werden. Dass sich nach längerer Zeit die gelbe Farbe wieder einstellt, beweist nichts gegen diese Ansicht; die zugleich eingetretene Undurch-

sichtigkeit hindert das Wahrnehmen der braunen Färbung. — FOURCROY und THOMSON hielten den weichen Schwefel für etwas oxydirten; doch zeigten IRVINE und H. DAVY, dass er auch bei abgehaltener Luft gebildet wird.

Der Schwefel schmilzt bei 104,5°, BERZELIUS, bei 107°, DUMAS, bei 108 bis 109°, DALTON, bei 111,75 bis 112°, MARCHAND u. SCHEERER, bei 112,2° FRANKENHEIM (*J. pr. Chem.* 16, 7), zu einer bräunlichgelben, durchsichtigen, dünnen, öligen Flüssigkeit, nach OSANN (*Pogg.* 31, 33) von 1,927 spec. Gew. — Nach KNOX soll sie den elektrischen Strom einer 60-paarigen Batterie leiten; vgl. dagegen (S. 275). — Gröfsere Massen der Flüssigkeit erstarren nahe unter dem Schmelzpunct; kleinere bleiben oft bei gewöhnlicher Temperatur flüssig. — Der Schwefel fängt zwischen 109 und 108° zu erstarren an, DUMAS. — Seine Temperatur sinkt während des Erstarrens auf 99 oder 100° und steigt wieder auf 109,4 bis 110°. MARX (*Schw.* 60, 1). — Gröfsere Massen des geschmolzenen Schwefels können anfangs bis auf 108 und selbst 105° abkühlen; so wie jedoch das Erstarren beginnt, steigt ihre Temperatur auf 112° und bleibt so, bis Alles fest geworden ist. FRANKENHEIM. Das Erstarren erfolgt bei 111,5°; ist es beendigt, und die Temperatur des Schwefels schon etwas darunter gesunken, so steigt diese oft plötzlich wieder auf 111,5°. MARCHAND u. SCHEERER. — Schwefel in kleinen Tropfen bleibt oft noch bei gewöhnlicher Temperatur flüssig und erstarrt dann bei der Berührung mit festen Körpern (S. 10). vgl. auch BELLANI (*N. Quart. J. of Sc.* 2, 469), FRANKENHEIM (*J. pr. Chem.* 16, 7). Die feinen Tropfen, welche sich aus Schwefeldampf an eine Glasplatte ansetzen, erstarren in der Ruhe erst nach mehreren Tagen zu glatten Kugeln, und auf diese Weise entstehen auch die Schwefelblumen; aber beim Erschüttern oder Aussetzen an das Licht, erstarren sie in einigen Stunden unter Ausbreitung auf der Glasplatte zu undurchsichtigen Halbkugeln, die mit Krystallspitzen, dem Rhombenoktaeder angehörend, bedeckt sind. Beim Benetzen der Glasplatte mit Oel entstehen gröfsere Krystalle und schneller. FRITZSCHE (*Pogg.* 42,453).

Bei einer höhern Temperatur geht der geschmolzene Schwefel aus dem öligen in einen zähen terpenthinartigen Zustand über, er wird dunkel rothbraun und ist nur noch in dünnen Schichten durchsichtig. In diesem dickflüssigen Zustande beträgt das spec. Gew. des Schwefels nach OSANN nur noch 1,751. — Der Schwefel fängt bei 160° an dick und roth zu werden; zwischen 220 und 250° ist er so dick, dass er beim Umkehren des Gefäfses nicht ausfliefst, und erscheint rothbraun. DUMAS. — Das Dickwerden erfolgt erst nahe bei 260°. Beim Erhitzen des geschmolzenen Schwefels bleibt seine Temperatur einige Zeit zwischen 250 und 260° stationär, worauf sie um so rascher steigt; umgekehrt kühlt sich über 260° erhitzter Schwefel anfangs ziemlich regelmäfsig ab; nach dem Erkalten bis zu 260° wird plötzlich seine Temperatur einige Minuten hindurch stationär und oscillirt innerhalb weniger Grade auf und ab; hierauf sinkt sie regelmäfsig. Also macht der Schwefel bei seinem Uebergange aus dem öligen in den dickflüssigen Zustand Wärme latent. FRANKENHEIM. Hiervon abweichende Resultate von MARX s. (*Schw.* 60, 1). — Lässt man zähen Schwefel in Oel fallen, so bedeckt er sich mit ausgebildeten Krystallen und wird undurchsichtig. FRITZSCHE.

Bei noch höherer Temperatur bis zu seinem Siedpunct wird der Schwefel wieder flüssiger, doch nicht so flüssig, wie bei 120°, und durchsichtiger, behält jedoch eine braunrothe Farbe. — Der dünnere Zustand tritt ein bei 207,5°, OSANN,

bei 250°, DUMAS. — Ist der Schwefel durch längeres Erhitzen bei 300° völlig in den braunrothen Zustand übergegangen, und man kühlt ihn rasch ab, so geht er nicht durch den dicklichen Zustand hindurch, und zeigt eine regelmäfsige Temperaturabnahme; aber bei langsamer Abkühlung wird er dickflüssig mit gleichzeitiger Unterbrechung der Temperaturabnahme. FRANKENHEIM. — Schwefel bei verschiedenen Temperaturen geschmolzen, dann in einzelnen Tropfen schnell in kaltem Wasser abgekühlt, verhält sich, wie folgt: bei 110 bis 170°: Erstarrt zu spröder Masse von gewöhnlicher Schwefelfarbe. — Bei 190°: Ist anfangs weich und durchsichtig, wird bald spröde und undurchsichtig, mit der gewöhnlichen Farbe. — Bei 220°: Wird weich, durchsichtig, bräunlichgelb. — Bei 230 bis 260°: Wird ganz weich, fadenziehend, durchsichtig, röthlich. — Beim Siedpunct: Sehr weich, durchsichtig, rothbraun. Auf langes Schmelzen kommt es nicht an, nur auf die Temperatur. Schüttet man den Schwefel in grofsen Massen ins Wasser, so gesteht das Innere wegen langsamen Abkühlens zu gewöhnlichem Schwefel. Das rasche Abkühlen hindert das Krystallisiren (Amorphie). DUMAS. — Der durch rasches Abkühlen in Wasser erhaltene weiche Schwefel dient zu Abdrücken von Medaillen.

Der Schwefel siedet bei 293°, H. DAVY, bei 440°, DUMAS (*Ann. Chim. Phys.* 50, 175), und verwandelt sich in einen pomeranzenfarbigen Dampf von schwachem eigenthümlichen Geruch, der an kältere Körper feine Schwefeltropfen absetzt.

Schwefelmilch, Lac sulphuris. Schwefel, aus wässrigen Lösungen, welche Hydrothion halten, in der Kälte ausgeschieden. — Man bereitet eine der folgenden Lösungen: a. Schwefelleber in Wasser — b. Die Lösung a, durch Kochen mit Schwefel völlig gesättigt, BUCHOLZ. — c. Schwefelsaures Kali durch Glühen mit Kohle zu Schwefelkalium reducirt, in Wasser gelöst, in der Siedhitze mit Schwefel gesättigt. BUCHOLZ — d. Kalilauge mit Schwefel bis zur Sättigung gekocht. — e. 1 Th. Kalk mit 3 Th. Wasser gelöscht, und mit 2 Th. Schwefel und 13 Wasser gekocht. — Eine dieser Flüssigkeiten, einige Tage hingestellt, filtrirt, und hinreichend mit Wasser verdünnt, wird durch verdünnte, metallfreie Schwefel-, Salz- oder Essig-Säure gefällt. Bei e passt blofs Salz- oder Essig-Säure. Man fügt die Säure unter Umrühren in kleinen Antheilen zur Schwefellösung, so dass diese nicht ganz zersetzt wird, sammelt den Niederschlag sogleich auf dem Filter, und wäscht ihn aus. Denn die Schwefellösungen, besonders d und e, halten auch unterschwefligsaures Alkali, aus welchem bei Uebersättigung mit der Säure und längerm Stehen des Gemisches gelber Schwefel gefällt wird, der sich der Schwefelmilch beimengt. vergl. WACKENRODER (*Br. Arch.* 26, 180).

Weifses Pulver, mit einem Stich ins Graue, nicht ins Gelbe, zwischen den Fingern knirschend, von höchst geringem Geruch und Geschmack.

Dass die Schwefelmilch kein Hydrat des Schwefels ist, wie THOMSON angab, zeigten BUCHOLZ (*Taschenb.* 1808, 135) und BISCHOF (*Schw.* 43, 392). Sie entwickelt nach völligem Austrocknen beim Erhitzen kein Wasser, aber etwas Hydrothiongas, und schmilzt zu gewöhnlichem Schwefel zusammen. BERZELIUS (*Lehrb.* 1, 213). Da diese Entwicklung von Hydrothion constant ist, und sich dasselbe durch Waschen mit Wasser nicht entziehen lässt, und da die Schwefelmilch blofs aus Flüssigkeiten niederfällt, welche Hydrothion enthalten, so hält sie H. ROSE (*Pogg.* 47, 166) für Schwefel, dem Hydrothion oder vielmehr Wasserstoffschwefel anhängt. — Nach OSANN (*Kastn. Arch.* 4, 344) hält sie auch 4 Proc. Kohle, doch ist dieses wohl nur eine zufällige Beimengung.

Verbindungen des Schwefels.

Schwefel und Sauerstoff.

A. Unterschweflige Säure. SO oder S^2O^2.

Schwefeloxyd, geschwefelte schweflige Säure, Acide hyposulfureux, Acidum hyposulfuricum.

Erzeugt sich in Verbindung mit Salzbasen: 1. Wenn man einige Metalle, wie Zink, in wässriger schwefliger Säure löst. 2 At. Zink bilden mit 3 At. schwefliger Säure 1 At. schwefligsaures und 1 At. unterschwefligsaures Zinkoxyd ($2Zn + 3SO^2 = ZnO,SO^2 + ZnO,S^2O^2$). MITSCHERLICH (*Pogg.* 8, 442). — 2. Wenn man ein wässriges schwefligsaures Alkali mit Schwefel kocht, der reichlich gelöst wird. ($KO,SO^2 + S = KO,S^2O^2$). — 3. Wenn man die Lösung eines schwefligsauren Alkali's mit wenig Hydrothion oder Schwefel-Alkalimetall versetzt Vielleicht bei Hydrothion so: ($2KO,2SO^2 + HS = 2KO, 3SO + HO$), und bei Schwefelkalium: ($2KO,2SO^2 + KS = 3KO,3SO$). — 4. Wenn man die Lösung eines Schwefel-Alkalimetalls mit schwefliger Säure versetzt. VAUQUELIN. Es wird hierbei Schwefel und Hydrothion frei und neben dem unterschwefligsaurem Alkali entsteht auch etwas schwefligsaures. MITSCHERLICH (*Pogg.* 8, 441). — 5. Wenn man die Lösung eines Mehrfach-Schwefelalkalimetalls der Luft darbietet. ($KS^2 + 3O = KO,S^2O^2$). — 6. Wenn man Schwefel mit einem Alkalihydrat gelinde schmelzt, oder mit der wässrigen Lösung kocht. Hierbei entsteht zugleich Fünffach-Schwefelmetall ($3KO + 12S = KO,S^2O^2 + 2KS^5$). — 7. Wenn man wässrige Lösungen verschiedener Alkalisalze, mit Hydrothiongas gesättigt, an der Luft bis zum Kochen erhitzt. Auf diese Weise entsteht sehr wenig unterschwefligsaures Alkali bei Borax, chlorsaurem, einfach weinsaurem und essigsaurem Kali, bei phosphorsaurem und essigsaurem Natron und essigsaurem Baryt, und eine Spur bei schwefelsaurem und salpetersaurem Kali, und bei schwefelsaurem Natron. L. A. BUCHNER (*Repert.* 61, 36).

Berechnung.			Oder:			Oder:		
S	16	66,67	2 S	32	66,67	S	16	33,33
O	8	33,33	2 O	16	33,33	SO^2	32	66,67
SO	24	100,00	S^2O^2	48	100,00	S^2O^2	48	100,00

($S^2O^2 = 2 . 201{,}17 + 2 . 100 = 602{,}34$. BERZELIUS).

Man kennt diese Säure noch nicht für sich, wegen ihrer Neigung, so wie sie von der Basis geschieden ist, in schweflige Säure und in Schwefel zu zerfallen ($S^2O^2 = SO^2 + S$). Zersetzt man ein unterschwefligsaures in Wasser gelöstes Alkali durch eine stärkere Säure, so erhält die Flüssigkeit nach HERSCHEL einen sauren, herben und sehr bittern Geschmack, und die Eigenschaft, aus salpetersaurem Quecksilberoxydul und Silberoxyd Schwefelmetalle zu fällen, nicht aber auf die Salze des Zinks, Eisens und Kupfers einzuwirken; allein in wenigen Augenblicken, besonders schnell bei höherer Temperatur, fällt die Hälfte des Schwefels nieder, und die andere Hälfte bleibt mit sämmtlichem Sauerstoff zu schwefliger Säure verbunden in der Flüssigkeit. Eine sehr kleine Menge der Säure widersteht nach H. ROSE der Zersetzung mehrere Wochen. Diese Zersetzung könnte daher rühren, dass die Affinität des Wassers zur schwefligen Säure viel gröfser ist, als zur unter-

schwefligen. Allein auch wenn man trocknen unterschwefligsauren Strontian durch salzsaures Gas oder durch, mit salzsaurem Gas gesättigten, Weingeist zersetzt (wobei sich nur ein wenig Wasser aus dem Sauerstoff des Strontians und dem Wasserstoff der Salzsäure erzeugen kann), erfolgt nach GAY-LUSSAC die Zersetzung der sich abscheidenden Säure in schweflige Säure und in Schwefel. — Auch, wenn man das in Wasser vertheilte unterschwefligsaure Bleioxyd bei 0° durch Hydrothion oder Schwefelsäure zersetzt, erhält man zwar anfangs wässrige unterschweflige Säure, aber dieselbe zerfällt schnell in schweflige Säure und Schwefel. PELOUZE. — Der aus der wässrigen Lösung der unterschwefligsauren Alkalien bei Säurezusatz niederfallende Schwefel erscheint nicht als Schwefelmilch, H. ROSE, sondern als weicher Schwefel, verschieden grofse Kugeln bildend, welche unter Wasser lange zähe bleiben, aber in der Luft und in Berührung mit fetten Oelen krystallisch werden. FRITZSCHE.

Die unterschweflige Säure bildet mit den Salzbasen die *unterschwefligsauren Salze, Schwefeloxydsalze, Hyposulfites, Sulfites sulfurés.* Ihre Bildung und Darstellung (S. 605). Sie enthalten in der Regel 1 At S^2O^2 auf 1 At. Basis. Sie scheinen nicht ohne wenigstens 1 At. Wasser bestehen zu können. H. ROSE (*Pogg.* 21, 439). — Die unterschwefligsauren Alkalien zerfallen, bei abgehaltener Luft erhitzt, in Wasser, Schwefel und Hydrothion, die entweichen und in ein Gemenge von Schwefelmetall und schwefelsaurem Alkali, jedoch in, je nach der Temperatur, wechselnden Verhältnissen. H. ROSE. Sie entwickeln, in schmelzenden Salpeter gebracht, rothe Dämpfe. H. ROSE. Mit Wasser und Schwefel gekocht, entwickeln sie durch Wasserzersetzung Hydrothion und bilden schwefelsaures Salz. PELOUZE (*Ann. Chim. Phys.* 79, 86). Ihre wässrige Lösung hält sich nach GAY-LUSSAC an der Luft unverändert; hält sie jedoch auf 1 At. S^2O^2 mehr als 1 At. Alkali, so gehen sie in schweflig-, dann in schwefel-saure Salze über ($KO, S^2O^2 + KO + 4O = 2KO, 2SO^3$). Sie liefern, so lange mit Salpetersäure behandelt, bis der zuerst gefällte Schwefel verschwunden ist, auf 1 At. Alkali 2 At Schwefelsäure. GAY-LUSSAC. ($KO, S^2O^2 + 4O = KO + 2SO^3$). Stärkere Säuren, auch die schweflige, scheiden aus den unterschwefligsauren Salzen die Säure ab, die dann in schweflige Säure und Schwefel zerfällt. Salzsäure entwickelt aus den festen Salzen die schweflige Säure unter Aufbrausen. Alle unterschwefligsaure Alkalien sind in Wasser löslich, das Barytsalz jedoch schwierig. Ihre Lösung gibt folgende Reactionen: Einfach-Chlorzinn, in wässriger Salzsäure gelöst: Sogleich brauner Niederschlag, auch bei sehr geringer Menge des unterschwefligsauren Alkalis, H. ROSE. Bleisalze: Weifser Niederschlag, sich noch unter 100° schwärzend, HERSCHEL. Wässriges Einfach-Chlorkupfer in der Kälte: Weifser Niederschlag von Halb-Chlorkupfer. Sauerstoffsaure Kupferoxydsalze in der Kälte: Anfangs nichts, erst nach langer Zeit Trübung; sämmtliche Kupferoxydsalze beim Kochen: Schwarzer Niederschlag von Schwefelkupfer,

während die Flüssigkeit freie Schwefelsäure hält ($CuO,S^2O^2 = CuS,SO^3$), H. Rose. (Nach Pfaff (*Schw.* 44, 490) geben Kupferoxydsalze einen gelbgrünen Niederschlag, der nach einiger Zeit rothbraun wird). Salpetersaures Quecksilberoxydul: Sogleich schwarzer Niederschlag, H. Rose. Einfach-Chlorquecksilber und sauerstoffsaure Quecksilberoxydsalze, nicht in Ueberschuss angewandt: Weifser Niederschlag aus unterschwefligsaurem Quecksilberoxyd bestehend, der bald gelb, braun, dann zu schwarzem Schwefelquecksilber wird, besonders schnell beim Kochen, während die Flüssigkeit freie Schwefelsäure hält; dieselben Quecksilbersalze, im Ueberschuss angewandt: Weifser Niederschlag, sich langsam setzend, auch beim Kochen weifs bleibend, eine Verbindung von Schwefelquecksilber mit Einfach-Chlorquecksilber oder mit sauerstoffsaurem Quecksilberoxyd; die darüber stehende Flüssigkeit hält freie Schwefelsäure. H. Rose. Nach Wackenroder und L. A. Buchner (*Repert.* 61, 24) dagegen gibt salpetersaures Quecksilberoxyd einen reichlichen citrongelben, flockigen Niederschlag, der sich beim Ueberschuss des Quecksilbersalzes gelbweifs färbt. Salpetersaures Silberoxyd: Weifser Niederschlag, der schnell gelb, dann braun, dann zu schwarzem Schwefelsilber wird, besonders schnell in der Hitze, während die Flüssigkeit freie Schwefelsäure hält. Herschel, H. Rose. Die wässrigen unterschwefligsauren Alkalien lösen frisch gefälltes Chlorsilber. Herschel.

B. *Niederschwefelsäure.* S^3O^5.

Geschwefelte Unterschwefelsäure, Acide hyposulfurique sulfuré.

Bildung. Bei mäfsigem Erhitzen von wässrigem zweifach schwefligsaurem Kali mit Schwefel s. u.

Nicht für sich bekannt.

Nach Langlois.			Oder: Berechnung.			Oder: Berechnung.			Oder: Berechn.		
3 S	48	54,55	SO	24	27,27	S^2O^2	48	54,55	S	16	18,18
5 O	40	45,45	2 SO^2	64	72,73	SO^3	40	45,45	S^2O^5	72	81,82
S^3O^5	88	100,00	S^3O^5	88	100,00	S^3O^5	88	100,00	S^3O^5	88	100,00

(S^3O^5 = 3 . 201,17 + 5 . 100 = 1103,51, nach Berzelius.)

Die Zersetzungen dieser Säure sprechen für die Ansicht, dass sie eine Verbindung von unterschwefliger und Schwefel-Säure ist (S^2O^2,SO^3).

Verbindungen. a. Mit Wasser. *Wässrige Niederschwefelsäure.*

Darstellung. Man erhitzt eine gesättigte Lösung von zweifach schwefligsaurem Kali mit Schwefelblumen im Kolben 3 bis 4 Tage lang, aber nicht bis zum Kochen, wodurch die Verbindung zerstört werden würde, bis die anfangs eingetretene gelbe Färbung der Flüssigkeit verschwunden ist. Es entsteht unter Entwicklung von schwefligsaurem Gas niederschwefelsaures Kali nebst etwas schwe-

felsaurem und unterschwefligsaurem Kali. Die heifs filtrirte Flüssigkeit trübt sich beim Erkalten durch Absatz von Schwefel, und gibt hiermit und mit wenig schwefelsaurem Kali gemengte Krystalle von niederschwefelsaurem Kali, welche durch Auflösen in möglichst wenig lauem Wasser, Filtriren und Erkälten rein erhalten werden. LANGLOIS. Nach PELOUZE ist die gleichzeitige Bildung von unterschwefligsaurem Kali wesentlich, aber die von schwefelsaurem Kali nur die Folge einer zu starken Erhitzung, wodurch niederschwefelsaures Kali zersetzt wurde. Hiernach dürfte sich der Vorgang durch folgende Gleichung erklären: $3 (KO, 2 SO^2) + 2 S = 2 (KO, S^3O^5) + (KO, S^2O^2)$.

Man sättigt kaltes Wasser mit dem erhaltenen Kalisalze, fügt hierzu in kleinen Antheilen die zur Fällung des Kalis nöthige Wein- oder besser Ueberchlor-Säure und filtrirt vom doppeltweinsauren oder vom überchlorsauren Kali die wässrige Niederschwefelsäure ab. Dieselbe lässt sich zwar durch Abdampfen bei geringer Wärme oder besser im Vacuum über Vitriolöl concentriren, aber sie zersetzt sich dann um so leichter. LANGLOIS.

Wasserhelle, bei grofser Concentration etwas syrupartige Flüssigkeit, nicht sehr ätzend, geruchlos, von saurem und etwas herbem und bitterm Geschmack. LANGLOIS.

Ist nur gleich nach der Bereitung völlig rein, zerfällt in der Kälte allmälig, bei 80° schnell in niederfallenden Schwefel, verdunstende schweflige Säure und gelöst bleibende Schwefelsäure. Nur die verdünnte ist haltbar. Salpetersäure verwandelt sie sogleich, unter Stickoxyd-Entwicklung und Fällung von Schwefel in Schwefelsäure. Chlorsäure verwandelt sie rasch in Schwefelsäure unter Abscheidung von Schwefel und Chlor. Aehnlich wirkt Iodsäure. Ueberchlorsäure und Salzsäure sind ohne Wirkung, und Vitriolöl zersetzt blofs durch die Erhitzung, die es bewirkt. LANGLOIS.

b. Mit Salzbasen. Von den *niederschwefelsauren Salzen, Sulfhyposulfates,* ist blofs das Kalisalz genauer bekannt. Es zerfällt in der Glühhitze in 1 At. Schwefel, 1 At. schweflige Säure und 1 At. zurückbleibendes schwefelsaures Salz. $(KO, S^3O^5 = KO, SO^3 + SO^2 + S)$. LANGLOIS. Seine Auflösung zerfällt beim Kochen in schwefelsaures Kali, schweflige Säure und Schwefel. PELOUZE. Sie gibt im Kreise der Volta'schen Säule am + Pol saures schwefelsaures Kali. Durch dieselbe geleitetes Chlorgas verwandelt die Säure in Schwefelsäure. Salpetersäure wirkt heftig, entwickelt Stickoxyd und scheidet Schwefel ab. Vitriolöl fällt unter Wärmeentwicklung Schwefel und macht schweflige Säure frei. Salzsäure, selbst concentrirte, Chlorsäure und Iodsäure zersetzen das Salz nicht. — Das in Wasser gelöste Kalisalz entfärbt das schwefelsaure Manganoxyd, fällt in der Kälte nicht die Salze des Baryts (aufser beim Erhitzen, wo schwefel-

saurer Baryt entsteht, Pelouze), Strontians, Kalks, der Bittererde, der Alaunerde, des Uranoxyds, Bleioxyds, Zinkoxyds, Kobaltoxyduls, Nickeloxyds und Kupferoxyds. Mit Quecksilberoxydulsalzen gibt sie einen schwarzen Niederschlag von Schwefelquecksilber, mit Quecksilberoxydsalzen einen weifsen von schwefelsaurem Quecksilberoxydul, und mit salpetersaurem Silberoxyd einen gelbweifsen, sich durch Bildung von Schwefelsilber schnell schwärzenden. Langlois.

Im Anfange seiner Untersuchung über die Niederschwefelsäure glaubte es Langlois mit unterschwefliger zu thun zu haben, bis er ihre eigenthümliche Natur entdeckte. Gleichzeitig mit ihm suchte Persoz (*J. Chim. med.* 16, 383) die unterschweflige Säure zu isoliren. Er verfuhr hierbei, wie folgt: Er fällte das Kalisalz (seine Bereitungsweise ist nicht angegeben) durch salpetersaures Bleioxyd, zersetzte den ausgewaschenen und in Wasser vertheilten Niederschlag durch Hydrothion, und dampfte das Filtrat, welches nur wenig Schwefel abschied, bei gelinder Wärme oder im Vacuum ab. — So erhielt er eine wasserhelle, stark lackmusröthende Flüssigkeit von ungefähr 2,000 spec. Gew. Dieselbe zersetzte sich beim Erhitzen in Schwefelsäure und Schwefel. Sie wurde durch Salpeter-, Chlor- und unterchlorige Säure unter Fällung von Schwefel oxydirt, zersetzte sich durch Vitriolöl unter Fällung von Schwefel und schlug aus wässrigem Einfach-Chlorzinn in der Wärme Einfach-Schwefelzinn nieder. — Vielleicht ist auch die Säure von Persoz Niederschwefelsäure; aber niederschwefelsaures Kali fällt nicht die Bleisalze; fiel zuerst unterschwefligsaures Bleioxyd nieder, und ist hieraus erst bei der weitern Behandlung Niederschwefelsäure hervorgegangen?

C. *Schweflige Säure.* SO^2.

Unvollkommene Schwefelsäure, flüchtige, phlogistisirte Vitriolsäure, Acide sulfureux, Acidum sulphurosum, Acidum Vitrioli phlogisticatum; und, sofern sie als Gas erscheint: *Schwefligsaures, schwefelsaures Gas, vitriolsaure Luft, Gas acide sulfureux, Gas acidum sulphurosum.*

Vorkommen. Bei Vulkanen, sowohl als Gas, als auch in Quellen.

Bildung. 1. Beim Verbrennen des Schwefels. Der Schwefel entzündet sich bei 260°, Dalton, bei 294°, Thomson, und brennt in der Luft mit blauer, im Sauerstoffgas mit blendender violetter Flamme. An die Stelle des verzehrten Sauerstoffgases tritt schwefligsaures Gas, fast ganz von demselben Volum. H. Davy. — 2. Beim Erhitzen des Schwefels mit den Oxyden des Mangans, Zinks, Blei's, Quecksilbers und anderer Metalle. — 3. Beim Zusammenbringen des Chlorschwefels mit Wasser. — 4. Bei Zersetzungen der unterschwefligen und Niederschwefel-Säure. — 5. Bei der Zersetzung der Unterschwefelsäure durch Erhitzen. — 6. Beim Erhitzen der concentrirten Schwefelsäure mit vielen Metallen, Kohle und organischen Stoffen. — 7. Beim Glühen der schwefelsauren Salze.

Darstellung des Gases. 1. Man erhitzt 1 Th. Vitriolöl mit $^1/_3$ Kupfer oder 1 Quecksilber so lange, bis die Masse fest ist. (*Schem.* 23). Das Gas ist durch eine wasserhaltende Woulfe'sche Flasche zu leiten, worin Schwefelsäure, Quecksilber u. s. w. zurück-

gehalten werden. — 2. Man erhitzt Vitriolöl mit Kohle oder Sägespänen; z. B. nach Knezaurek ein steifes Gemenge von Vitriolöl und Kohlenpulver. — Hier tritt Verunreinigung mit Kohlensäure ein. — 3. Man erhitzt 1 Th. Schwefel mit 7 bis 8 Th. Braunstein. Berthier. — Hier mengt sich Schwefeldampf, Sauerstoffgas und oft auch kohlensaures Gas bei. Marchand. — 4. Man bedeckt in einer Glasröhre ein Gemenge von 1 Th. Schwefel und 3 Th. Kupferoxyd mit einer Schicht Kupferoxyd, und erhitzt zuerst diese, dann das Gemenge bis zum Gluhen. Marchand (*Pogg.* 42, 144) — 5. Man verbrennt Schwefel in der Luft. — Hierzu ist Brunner's Aspirator (S. 490) anwendbar. Es bleibt hier das Stickgas der Luft nebst etwas Sauerstoffgas beigemengt. — Die Darstellungsweisen 1 und 4 liefern das reinste Gas. — Das Gas wird über Quecksilber aufgefangen. — Soll es trocken sein, so leitet man es zuvor durch eine mit Chlorcalcium gefüllte Röhre.

Darstellung der tropfbaren Säure. 1. Faraday pumpt das trockne Gas in eine luftleere und abgekühlte Röhre bei einem Druck von 3 bis 5 Atmosphären. — 2. Bussy leitet das nach 1. im Kolben a (*App.* 45) dargestellte Gas zuerst durch eine mit Eis umgebene Woulfesche Flasche b, in welcher der meiste Wasserdampf verdichtet, dann durch ein Chlorcalciumrohr c, in welchem der Rest zurückgehalten wird, dann in eine kleine Woulfesche Flasche d, welche mit einer Kältemischung, aus 1 Th. Kochsalz und 1 Th. Eis bestehend, umgeben ist, und aus welcher eine Schenkelröhre die Luft des Apparates und das nicht verdichtete Gas unter Quecksilber leiten kann. — 3. Wach (*Schw.* 50, 26) destillirt in einer langen, etwas gebogenen, zugeschmolzenen Glasröhre ein Gemenge von 1 Th. Schwefel und 5 Th. wasserfreier Schwefelsäure bei sehr gelinder Wärme, während der leere Schenkel durch eine Frostmischung abgekühlt wird, unter mehrmaligem Zurückgiefsen der übergegangenen Säure, um sie von der beigemischten Schwefelsäure zu befreien. — Bussys Weise ist die bequemste. Die Säure wird in gut verschlossenen starken Flaschen unter 0° aufbewahrt, oder in Glasröhren eingeschmolzen.

Darstellung der starren Säure. 1. Bussy bringt die tropfbare Säure unter der exantlirten Glocke der Luftpumpe zur raschen Vergasung. Ein Theil der Säure bleibt zu weifsen Flocken erstarrt zurück. — 2. Mitchell (*Ann. Pharm.* 37, 356) umgibt das Gefäfs, welches die tropfbare Säure hält, mit einem Gemenge von starrer Kohlensäure und Aether.

Eigenschaften der starren schwefligen Säure. Weifse Flocken, Bussy. Specifisch schwerer als die tropfbare Säure; der Gefrierpunct liegt ungefähr bei — 79° C. Mitchell.

Der tropfbaren. Wasserhelle, sehr dünne Flüssigkeit: von 1,42 Faraday, 1,45 Bussy spec. Gew.; von einer lichtbrechenden Kraft, der des Wassers gleichkommend, Faraday; oder etwas gröfser, Delarive. Siedet bei gewöhnlichem Luftdrucke bei — 10° Faraday, bei 0,744

Meter Luftdruck bei 10,5° BUNSEN. Erzeugt bei ihrer Verwandlung in Gas heftige Erkältung, und kühlt dadurch sich selbst bald unter ihren Siedpunct ab, so dass jetzt die Vergasung langsamer erfolgt; macht Wasser gefrieren, zu dem man sie giefst.

Des Gases. Lichtbrechende Kraft, Spannung und spec. Gewicht des Gases (S. 99, 232 u. 248). Das Gas ist farblos; nicht brennbar; nicht zum Unterhalten des Verbrennens tauglich; von stechendem, erstickenden Geruch; vollkommen unathembar; bei Gegenwart von Wasser Lackmus röthend, und Fernambukpapier, Veilchen, Rosen u. s. w. entfärbend.

Berechnung.			BERZELIUS.	THOMSON.	CLEM. u. DESORM.		Maafs.	Spec. Gw.	Maafs.	Spec. Gw.
S	16	50	49,968	53	59	Schwefeldampf	1	6,6556	= $\frac{1}{6}$	1,1093
2O	16	50	50,032	47	41	Sauerstoffgas	6	6,6558	= 1	1,1093
SO^2	32	100	100,000	100	100	Schwefligs. Gas	6	13,3114	= 1	2,2186

($SO^2 = 201,17 + 2 . 100 = 401,17$. BERZELIUS.)

Zersetzungen. 1. Die tropfbare Säure leitet nicht die Elektricität einer 40paarigen Säule; aber beim Wasserzusatz gibt sie Schwefel am + und Wasserstoffgas am — Pol. DELARIVE. Die tropfbare Säure (ganz trocken?) leitet die Elektricität einer 250paarigen Säule so gut wie ein Metall, und entwickelt am + Pol Sauerstoffgas, während am — Pol sich anfangs nichts zeigt, später Schwefel absetzt. KEMP (*N. Ed. J. of nat. and geograph Sc.* 1, 27). — 2. Das feuchte Gas, durch eine glühende Röhre geleitet, zerfällt in Schwefel und concentrirte Schwefelsäure. PRIESTLEY, BERTHOLLET. — 3. Wasserstoffgas, mit schwefligsaurem Gas durch eine glühende Röhre geleitet, erzeugt Wasser unter Abscheidung des Schwefels; in einer Röhre glühende Kohle erzeugt mit darüber geleitetem schwefligsauren Gas Kohlensäure und Schwefel. Gelind erhitzter Phosphor bewirkt nach FOURCROY u. VAUQUELIN keine Zersetzung. Unter wässriger schwefliger Säure erhält der Phosphor in einigen Wochen einen hellgelben Ueberzug. VOGEL, Sohn (*J. pr. Chem.* 19, 394). — 4. Mit Phosphorwasserstoffgas zersetzt sich das schwefligsaure Gas bei gewöhnlicher Temperatur in Wasser und Schwefelphosphor; dessgl. mit Hydrothiongas in Wasser und Schwefel; mit Hydriodgas in Wasser, Schwefel und Iod, und mit salzsaurem Gas in Wasser, Schwefel und Chlor. — 5. Wassrige phosphorige Säure bildet beim Erwärmen mit wässriger schwefliger Säure Phosphorsäure und Hydrothion ($3 PO^3 + 2 SO^2 + 2 HO = 3 PO^5 + 2 HS$), und das erzeugte Hydrothion zersetzt sich mit der noch übrigen schwefligen Säure in Wasser und Schwefel. WÖHLER (*Ann. Pharm.* 39, 252). — 6. Manche erhitzte Metalle verwandeln sich im schwefligsauren Gase, zum Theil unter Feuerentwicklung, in Metalloxyde und Schwefelmetalle. — 7. Manche Metalle, wie Zink, Zinn, Eisen, verwandeln die wässrige schweflige Säure durch Entziehung von Sauer-

stoff in unterschweflige Säure. ($2 Zn + 3 SO^2 = ZnO,S^2O^2 + ZnO,SO^3$). — Die wässrige Säure zerfällt bei gewöhnlicher Temperatur und abgehaltener Luft mit Kupfer in Schwefelkupfer und schwefelsaures Kupferoxyd ($2 Cu + 2 SO^2 = CuS + CuO,SO^3$). BARUEL, Sohn (*J. Pharm.* 20, 17). Die mit verdünnter Schwefel- oder Salz-Säure gemischte schweflige Säure entwickelt mit Zink Hydrothiongas; dieses kann dann, wenn viel schweflige Säure vorhanden ist, die Fällung von Schwefel veranlassen. FORDOS u. GÉLIS (*J. Pharm.* 27, 730). ($3 Zn + SO^2 + HO + 3 SO^3 = 3 (ZnO,SO^3) + HS$).

Verbindungen. a. Mit Wasser. α. *Krystallisirte schweflige Säure.* Entsteht beim Erkälten nicht völlig getrockneten schwefligsauren Gases mittelst der Kältemischung in weifsen zarten Blättchen und beim Verdunsten der tropfbaren Säure an der Luft als ein weifser Schnee. Hält ungefähr 20 Th. Säure auf 80 Th. Wasser. Bleibt bis + 4 bis 5° fest; schmilzt aber dann zu Wasser unter Entwicklung von schwefligsaurem Gas. DELARIVE.

β. *Wässrige schweflige Säure,* sonst *Spiritus Sulphuris per Campanam.* Giefst man die tropfbar-flussige schweflige Säure behutsam zu eiskaltem Wasser, so setzt sie sich als eine besondere Schicht unter dasselbe; taucht man dann einen Stab ein, so erfolgt durch die Wärmeentwicklung, die bei der Verbindung zwischen Wasser und Säure statt findet (und auch wohl dadurch, dass das Wasser seine Flüssigkeitswärme abtritt und zu Eis wird) heftiges Aufkochen durch Gasbildung. BUSSY. Auch mit einem Stück Eis geräth die schweflige Säure augenblicklich ins Kochen. FARADAY. Vom Gase absorbirt das Wasser nach FOURCROY u. VAUQUELIN (*Crell. Ann.* 1800, 2, 307) bei 5° $\frac{1}{7}$ seines Gewichts, und sein spec. Gewicht ist alsdann 1,020; nach PRIESTLEY bei der gewöhnlichen Temperatur nur $\frac{1}{25}$ seines Gewichts; nach THOMSON bei 16° $\frac{1}{11}$ seines Gewichts oder 33mal sein Volum, und erhält ein spec. Gew. von 1,0513; nach DAVY 30-, nach DALTON 20mal, nach TH. SAUSSURE bei 18° 44mal sein Volum; das spec. Gewicht des mit schwefliger Säure gesättigten Wassers ist nach BERTHOLLET 1,040. — Die Verbindung erfolgt unter schwacher Wärmeentwicklung; Eis schmilzt bald in diesem Gase.

Die Flüssigkeit ist farblos, vom Geruch des brennenden Schwefels und von saurem, trocknenden Geschmack. — Beim Gefrieren des Wassers, welches einige Grade unter 0 erfolgt, entweicht das Gas nicht, beim Kochen nur zum Theil, wenn dies nicht sehr lange fortgesetzt wird; an der Luft entweicht ein Theil des Gases, während der andere, in Schwefelsäure verwandelt, zurückbleibt. — Die wässrige Säure gibt mit Hydrothion nach einiger Zeit eine milchweifse, mit seleniger Säure eine rothe Trübung, entfärbt das schwefelsaure Manganoxyd und

das übermangansaure Kali, und fällt aus Chlorgold das Metall. Die kleinste Menge derselben entwickelt mit Zink und Salzsäure Hydrothiongas, FORDOS u. GÉLIS, und bläut ein mit Stärkmehl und Iodsäure befeuchtetes Papier, ORFILA.

b. Die *schwefligsauren Salze, Sulfites*, welche aus der Verbindung der schwefligen Säure mit den salzfähigen Grundlagen entspringen, erhält man durch Einleiten des schwefligsauren Gases in die in Wasser aufgelösten oder vertheilten reinen oder kohlensauren Basen. — Sie sind geruchlos, und zeigen, wenn sie in Wasser löslich sind, einen scharfen lebhaften Geschmack. Das einfach schwefligsaure Kali oder Natron reagirt alkalisch, das doppeltsaure neutral. — Im Feuer zerfallen die schwefligsauren feuerfesten Alkalien, das schwefligsaure Bleioxyd und einige andre schwefligsaure schwere Metalloxyde zu ³/₄ in schwefelsaures Salz und zu ¹/₄ in Schwefelmetall ($4(PbO,SO^2) = 3(PbO,SO^3) + PbS$). Andre Salze, wie die der Erden, zerfallen in entweichende Säure und zurückbleibende Basis. Die meisten schwefligsauren Metalloxyde, mit Kohle, Wasserstoff, Kalium, Natrium, Eisen, Zink, Zinn, Mangan oder Antimon erhitzt, werden zu Schwefelmetallen, indem diese Stoffe sowohl der schwefligen Säure, als dem Metalloxyd den Sauerstoff entziehen. — Die in Wasser gelösten schwefligsauren Alkalien werden durch Digestion mit Schwefel in unterschwefligsaure und in niederschwefelsaure verwandelt; auch kleine Mengen von Hydrothion oder Schwefelalkalimetall verwandeln sie in unterschwefligsaure Salze, ohne Fällung, gröfsere unter Fällung von Schwefel (S. 605). — An der Luft, besonders in feuchtem Zustande, in Berührung mit Stickoxydgas, erhitzter überschüssiger Salpetersäure, wässrigem Chlor, wässriger unterchloriger Säure und ihren Salzen, schmelzendem Salpeter und einigen schweren Metalloxyden verwandeln sie sich durch Aufnahme von Sauerstoff in schwefelsaure Salze, und zwar mit unveränderter Neutralität. Aus demselben Grunde entfärben die schwefligsauren Alkalien das mit Schwefelsäure versetzte mangansaure Kali, und die Eisenoxydsalze, die zuerst dadurch geröthet, dann in Oxydulsalze verwandelt werden, fällen aus mit Salzsäure versetzter seleniger Säure Selen als rothes, aus salzsaurem Telluroxyd Tellur als schwarzes Pulver, schlagen aus Kupferoxydsalzen beim Kochen hellbraunes schwefligsaures Kupferoxydul nieder, und aus Chlorgold bei Salzsäurezusatz metallisches Gold. Mit salpetersaurem Silberoxyd geben sie anfangs einen weifsen Niederschlag, der sich aber langsam in der Kälte, rasch beim Kochen in einen glänzenden Silberüberzug verwandelt. Aus in Salzsäure gelöstem Einfach-Chlorzinn fällt die kleinste Menge derselben allmälig braunes Einfach-Schwefelzinn. — Die schwefligsauren Salze werden nicht durch Kohlen- und Borax-Säure zersetzt, aber durch phosphorige Säure, Schwefelsäure, Salzsäure, Arsensäure u. s. w., und zwar ohne Ausscheidung von Schwefel, und, wenn nicht viel Wasser vorhanden ist, mit Aufbrausen durch Entwicklung des schwefligsauren Gases.

Unter den einfach-schwefligsauren Salzen ist blofs das Ammoniak-, Kali-, Natron- und Lithon-Salz in Wasser auflöslich. Daher gibt die Auflösung dieser Salze mit den Salzen der erdigen Alkalien, Erden und schweren Metalloxyde Niederschläge, welche in verdünnter Salz- oder Salpeter-Säure verschwinden; kocht man jedoch den gefällten schwefligsauren Baryt oder das gefällte Bleisalz mit Salpetersäure, so entsteht ein unlöslicher Niederschlag von schwefelsaurem Salz. **Die sauren schwefligsauren Salze lösen sich sämmtlich in Wasser auf.**

c. Weingeist und einige andere organische Flüssigkeiten verschlucken das schwefligsaure Gas.

D. Unterschwefelsäure.

Acide hyposulfurique, Acidum hyposulphuricum.

Bildung. **Beim Zusammenbringen der wässrigen schwefligen Säure mit Braunstein (nicht mit braunem Blei- oder mit Baryum-Hyperoxyd). GAY-LUSSAC.** ($MnO^2 + 2\,SO^2 = MnO, S^2O^5$) (*Schema* 106). — Ist 1 Th. fein gepulverter Braunstein in 5 Th. Wasser vertheilt, so steigt die Temperatur der Flüssigkeit beim Durchleiten von schwefligsaurem Gas von 16 auf 50°, und es scheidet sich Manganoxydhydrat (Mn^2O^3,HO) als braunes Pulver aus. Neben dem unterschwefelsauren Manganoxydul entsteht immer zugleich schwefelsaures Manganoxydul ($MnO^2 + SO^2 = MnO, SO^3$); die Menge der erzeugten Schwefelsäure ist veränderlich, und beträgt auf 1000 Th. erzeugte Unterschwefelsäure 137 bis 370; es scheint sich um so mehr Schwefelsäure zu erzeugen, je höher die Temperatur der Flüssigkeit und je gröber das Braunsteinpulver. Gegenwart von Manganoxydhydrat im Braunstein kann bewirken, dass sich noch mehr schwefelsaures und zugleich schwefligsaures Manganoxydul erzeugt ($Mn^2O^3 + 2\,SO^2 = MnO,SO^3 + MnO,SO^2$), doch löst sich das natürliche nur schwierig. Auch Uebermangansäure gibt mit wässriger schwefliger Säure etwas unterschwefelsaures Manganoxydul. Wasserfreie tropfbare schweflige Säure wirkt nicht auf Braunstein ein. HEEREN.

Die Unterschwefelsäure scheint sich nicht zu bilden, wenn schwefligsaures Gas durch stark erkältetes Vitriolöl geleitet wird; es entsteht hierbei nach FOURCROY u. VAUQUELIN eine gefrorne Masse, welche beim Aufthauen das schwefligsaure Gas entweichen lässt. Schüttelt man in der Kälte Vitriolöl mit tropfbarer wasserfreier schwefliger Säure, so mischt sich letztere nur in geringer Menge dem Vitriolöl bei, und ertheilt ihm geringeres specifisches Gewicht und den Geruch nach schwefliger Säure, ohne es rauchend zu machen; der gröfste Theil derselben erhebt sich als eine besondere Schicht über das Vitriolöl. BUSSY. — Eine besondere Verbindung der schwefligen Säure mit wasserfreier Schwefelsäure s. bei dieser.

Die Unterschwefelsäure ist nicht für sich bekannt.

Berechnung.			Oder:		
2 S	32	44,44	SO^2	32	44,44
5 O	40	55,56	SO^3	40	55,56
S^2O^5	72	100,00	S^2O^5	72	100,00

($S^2O^5 = 2 \,.\, 201{,}17 + 5 \,.\, 100 = 902{,}34$. BERZELIUS.)

Verbindungen. **a. Mit Wasser:**

α. Unterschwefelsäurehydrat. — **Man leitet schwefligsaures Gas durch in Wasser vertheiltes Braunsteinpulver,**

wo sich schwefelsaures und unterschwefelsaures Manganoxydul erzeugt; schlägt durch überschüssiges Barytwasser das Manganoxydul und die Schwefelsäure nieder; filtrirt, scheidet den überschüssigen Baryt durch hindurchgeleitetes kohlensaures Gas und nachheriges Kochen ab; reinigt den unterschwefelsauren Baryt durch Abdampfen und Krystallisiren; löst die Krystalle in Wasser; schlägt aus der Auflösung den Baryt durch, im genau entsprechenden Verhältnisse zugefügte, Schwefelsäure nieder, und dampft endlich das Filtrat zuerst durch Erwärmen, dann im luftleeren Raume mittelst Schwefelsäure bis zu 1,347 spec. Gewicht ab. GAY-LUSSAC. — HEEREN wendet auf 5 Th. Wasser 1 Th. sehr fein gepulverten Braunstein an, fällt das Filtrat statt durch Barytwasser, durch wässrigen Hydrothion-Baryt, schüttelt, um den Ueberschuss desselben zu zersetzen, die Flüssigkeit mit kohlensaurem Gas, filtrirt, kocht zur Verjagung von Hydrothion und Kohlensäure, und Fällung von kohlensaurem Baryt, filtrirt und dampft zum Krystallisiren ab u. s. w.

Das Hydrat der Unterschwefelsäure ist wasserhell, geruchlos, und schmeckt stark sauer. — Es zersetzt sich beim weitern Abdampfen im luftleeren Raume über Vitriolöl oder durch Erwärmung bis zu 100° in entweichende schweflige und in zurückbleibende Schwefelsäure. GAY-LUSSAC. — Die Säure geht, der Luft dargeboten, sehr langsam in Schwefelsäure über. HEEREN. — Sie oxydirt sich in der Kälte nicht durch concentrirte Salpetersäure, wässriges Chlor und schwefelsaures Manganoxyd, GAY-LUSSAC; auch nicht durch wässrige unterchlorige Säure, BALARD. Sie entzieht keinen Sauerstoff der wässrigen Uebermangansäure, dem Bleihyperoxyd und den in Säuren gelösten Oxyden des Quecksilbers, Silbers, Goldes und Platins, und zersetzt weder wässriges Hydrothion, noch Hydriod. HEEREN. Das Zink (und Eisen, HEEREN) löst die verdünnte Säure, ohne sich zu zersetzen, unter Wasserstoffgasentwicklung. GAY-LUSSAC.

β. Die Säure ist mit gröfsern Mengen Wassers mischbar.

b. Die aus ihrer Verbindung mit den Salzbasen entspringenden *unterschwefelsauren Salze, Hyposulfates,* enthalten im normalen Zustande auf 1 At. Basis 2 At. Schwefel und 5 Sauerstoff. — Beim Erhitzen, zum Theil schon bei 100°, entwickeln sie 1 At. schweflige Säure und lassen einfach schwefelsaures Salz. Ihre wässrige Lösung oxydirt sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht an der Luft, durch Salpetersäure, Chlor, unterchlorige Säure, Uebermangansäure, Bleihyperoxyd, und die in Säuren gelösten Oxyde des Quecksilbers, Silbers, Goldes und Platins. Aber in der Siedhitze wird sie durch Salpetersäure oder Chlor oxydirt, wobei auf 1 At. Basis 2 At. Schwefelsäure entstehen. Aus den festen Salzen entwickelt schon bei gewöhnlicher Temperatur Vitriolöl unter lebhaftem Aufbrausen schweflige Säure. Aber die in Wasser gelösten Salze werden nach dem Zusatz von Schwefel- oder Salz-Säure erst beim Kochen in schweflige Säure und schwefelsaures Salz zersetzt, ohne alle Ausscheidung von Schwefel, daher sie

nach kurzem Kochen mit einer dieser Säuren wegen der gebildeten schwefligen Säure Uebermangansäure entfärben, und aus Hydrothion Schwefel und aus Chlorgold Gold fällen. — Alle unterschwefelsaure Salze sind in Wasser löslich. GAY-LUSSAC, HEEREN, H. ROSE.

E. *Schwefelsäure.*

Vitriolsäure, vollkommene Schwefelsäure, Acide sulfurique, Acide vitriolique, Acidum sulphuricum, Acidum vitriolicum. — Findet sich mit Wasser verbunden wohl nur in einigen vulkanischen Quellen; aufserdem aber in grofser Menge in Verbindung mit Ammoniak, Kali, Natron, Baryt, Strontian, Kalk, mit Bittererde, Alaunerde, Uran-Oxydul u. -Oxyd, Kobalt-, Zink- und Blei-Oxyd, Eisen-Oxydul u. Oxyd, und mit Kupferoxyd im unorganischen und organischen Reiche.

Bildung. 1. Aus Schwefel. a. In gut ausgewaschenen Schwefelblumen, mehrere Wochen der Luft dargeboten, erzeugt sich allmälig etwas Schwefelsäure. JOHN (*Schw.* 14, 417), WAGENMANN (*Pogg.* 24, 601). — Schwefelmilch, die 18 Jahr trocken aufbewahrt gewesen war, zeigte sich frei von Schwefelsäure. WACKENRODER (*N. Br. Arch.* 26, 180). b. Durch wässriges Chlor, unterchlorige Säure und ihre Salze, Salpetersäure, Salpetersalzsäure, durch ein Gemisch aus Salpetersäure und chlorsaurem Kali, und in der Glühhitze durch iod-, überiod-, brom-, chlor-, überchlor-, salpetrig- und salpeter-saure Alkalien. — 2. Aus Niederschwefelsäure. Durch Erhitzung; durch Einwirken von Chlor- oder Salpeter-Säure. — 3. Aus schwefliger Säure. a. Ein trocknes Gemenge von 2 Maafsen schwefligsaurem und 1 M. Sauerstoffgas bleibt unverändert; bei Gegenwart von Wasser verdichtet es sich sehr langsam zu Schwefelsäure, in Berührung mit glühendem Platin, wenigstens bei Gegenwart von etwas Wasser, nach PER. PHILLIPS (*Pogg.* 24, 610) sehr schnell. — Leitet man das nicht getrocknete Gemenge von schwefligsaurem Gas und Sauerstoffgas oder Luft durch eine schwach glühende Röhre, welche Platinschwamm oder Platindrath hält, so verdichtet sich fast sämmtliche schweflige Säure zu Vitriolöl. PHILLIPS, MAGNUS. Hält die Röhre Glasstücke, so entsteht wenig Schwefelsäure, und, wenn sie leer ist, noch weniger. MAGNUS (*Pogg.* 24, 610). Lufttrockner Platinmohr verwandelt das Gemeng von schwefligsaurem Gas mit Sauerstoffgas in rauchendes Vitriolöl. DÖBEREINER (*Pogg.* 24, 609). — b. Ist das schwefligsaure Gas mit Sauerstoffgas (oder Luft), Stickoxydgas und Wasserdampf gemengt, so verwandelt sich das Stickoxydgas zuerst durch Aufnahme von Sauerstoff in Untersalpetersäure, und tritt ihn wieder an die schweflige Säure ab, die hierdurch zu Schwefelsäure wird. Das Genauere bei diesem Vorgang, auf welchem die Darstellung des englischen Vitriolöls beruht, s. bei *Stickstoff und Schwefel.* — c. Durch wässriges Chlor, unterchlorige Säure und ihre Salze, Salpetersäure und die Hyperoxyde des Wasserstoffs und einiger Metalle. Bei den Metallhyperoxyden vereinigt sich die gebildete Schwefelsäure mit dem bis zum salzfähigen Zustande reducirten Metalloxyd. — 4. Aus Unterschwefel-

säure. a. Durch Erhitzen derselben für sich. — b. Durch Erhitzen mit Salpetersäure. — 5. Aus Hydrothion, Schwefelmetallen, unterschweflig-, niederschwefel-, schweflig- und unterschwefel-sauren Salzen, s. dieselben.

Darstellung der wasserfreien Schwefelsäure. Man erhitzt rauchendes Vitriolöl in einer Retorte, an deren Hals eine, mit Eis umgebene, ganz trockene Vorlage (jedoch ohne allen Kitt oder Papier) dicht anschliefst. Das zuerst Uebergehende ist wasserfreie Schwefelsäure; später kommt wasserhaltige, daher muss die Vorlage nach einiger Zeit gewechselt werden. — Auch trocknes schwefelsaures Antimon- oder Wismuth-Oxyd ist dienlich. Graham (*Lehrb.* 2, 140). — 3 Th. trocknes schwefelsaures Natron, mit 2 Th. englischem Vitriolöl bis zum anfangenden Glühen und Aufhören des Kochens abgedampft, nach dem Erkalten schnell zerschlagen und in einer Porcellanretorte geglüht, liefert eine fast wasserfreie Säure in spröden Tafeln. Berzelius.

Eigenschaften. Feine, federartig und sternförmig zu einer Amianth-ähnlichen weifsen undurchsichtigen Masse zusammengehäufte Nadeln. Zähe, schwer zu zerschneiden. F. C. Vogel. Spec. Gewicht bei 13° = 1,9546, Morveau; im geschmolzenen Zustande bei 20° = 1,97, Bussy. Schmilzt erst über + 12 bis 19°, F. C. Vogel, bei 22 bis 24°, Fischer, bei 25 oder etwas darunter, Bussy, zu einer Flüssigkeit, die nach Bussy dünner ist, als gewöhnliches Vitriolöl, und wohl im reinen Zustande farblos ist, doch gewöhnlich, wahrscheinlich durch etwas, als Staub beigemischte und zersetzte organische Materie, braun erscheint. Nach Wach erhält die möglichst trockne Säure bei 62,5° das Ansehn feuchter Baumwolle und schmilzt erst bei 100° zu einer farblosen Flüssigkeit. Sie siedet bei 52 bis 56°. Fischer (*Pogg.* 16, 119). Diese 2 Angaben widersprechen sich. — Der Dampf ist farblos; spec. Gew. desselben (S. 248) — Erzeugt bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft einen dicken, weifsen, erstickenden Nebel. Lässt sich einige Zeit zwischen den trocknen Fingern halten, erregt aber dann in ihnen eine eindringende Empfindung. F. C. Vogel. Zischt heftig mit Wasser. Erzeugt an der Luft einen dicken weifsen Nebel. Verkohlt schnell Holz, Papier und viele andere organische Körper. Sehr ätzend und giftig, schmeckt bei Verdünnung mit Wasser stark sauer, und röthet Lackmus, während die trockne Säure trocknes Lackmuspapier nicht röthet. Gibt mit wässrigem salzsauren Baryt einen Niederschlag, der in Salzsäure nicht löslich ist. — Die Gränze der folgenden Reactionen zeigt sich, wenn 1 Th. wasserfreie Schwefelsäure mit folgenden Wassermengen verdünnt ist: Röthung von Lackmuspapier, sogleich: 25000; nach 1 Stunde: 62500; Fällung von salzsaurem Baryt: 75000; von salzsaurem Kalk: 310; von Bleizucker: 50000 Th. Wasser. Harting (*J. pr. Chem.* 22, 47).

	Berechnung.		Berzelius.	Richter.	Klaproth.	Bucholz.	Berthollet.
S	16	40	40,14	24,05	42,3	42,5	43,762
3 O	24	60	59,86	57,95	57,7	57,5	56,238
SO^3	40	100	100,00	100,00	100,0	100,0	100,000

	Maafs	sp. Gw.		Maafs	sp. Gw.	Oder:	Maafs	sp. Gw.
Schwefeldampf	1	6,6556	=	1/6	1,1093	Schwefligs. Gas	1	2,2186
Sauerstoffgas	9	9,9837	=	1 1/2	1,6639	Sauerstoffgas	1/2	0,5546
Schwefels.dampf	6	16,6393	=	1	2,7732	Schwefels.dampf	1	2,7732

($SO^3 = 201,17 + 3 \cdot 100 = 501,17$. Berzelius.)

Zersetzungen. 1. Die Säure, in Dampfform durch eine glühende Porcellanröhre geleitet, zerfällt in ein Gemenge von 2 Maafs schwefligsaurem Gas auf 1 M. Sauerstoffgas. Berzelius. — 2. Phosphor entzündet sich in den Dämpfen der wasserfreien Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur nach einiger Zeit, und setzt eine dicke Rinde Schwefel ab. F. C. Vogel. — 3. Phosphorwasserstoffgas bei gewöhnlicher Temperatur, über die trockne Säure geleitet, entwickelt viel schweflige Säure und setzt Phosphoroxyd ab. H. Rose. (*Pogg.* 24, 140). Es erzeugt gelbe Nebel, die sich als gelbes Pulver absetzen und den folgenden Tag eine blaue Flüssigkeit (Schwefel in trockner Schwefelsäure) bilden. Aimé (*J. Pharm.* 21, 87; auch *J. pr. Chem.* 6, 79). — 4. Quecksilber wirkt bei Erwärmung schnell auf die Säure und bildet damit, indem es einem Atom derselben 1 At. Sauerstoff entzieht, unter Entwicklung schwefliger Säure schwefelsaures Quecksilberoxyd. (*Schema* 23). F. C. Vogel. Bei gewöhnlicher Temperatur wirkt der Dampf der trocknen Säure nicht auf Zink, Zinn, Blei, Eisen, Kupfer, Quecksilber oder Silber. Bizio (*Giorn. di Fis.* 8, 407; auch *Quart. J. of Sc.* 21, 176).

Verbindungen der wasserfreien Schwefelsäure mit Schwefel. F. C. Vogel fand trockne Schwefelsäure in mehreren Verhältnissen mit Schwefel verbindbar zu einer braunen, grünen und schön blauen Materie, von denen die erste am meisten, die letzte am wenigsten Schwefel enthält. Die grüne Verbindung ist bei gewöhnlicher Temperatur fest, die beiden andern sind flüssig. In der Hitze entwickeln sie schweflige Säure, bisweilen etwas wasserfreie Schwefelsäure, und es bleibt Vitriolöl (also muss bereits etwas Wasser hinzugetreten gewesen sein), mit Schwefel bei der grünen, ohne Schwefel bei der blauen Verbindung zurück. In Wasser zerfallen sie unter starker Erhitzung in Schwefelsäure, schweflige Säure und Schwefel. In der blauen Verbindung entzündet sich Phosphor augenblicklich unter Absatz von Schwefel. Die blaue Verbindung bildet mit den Alkalien und Erden, unter Entwicklung von schwefligsaurem Gas, schwefelsaure Salze.

Wach stellte diese Verbindungen dar, indem er gewaschene und gut getrocknete Schwefelblumen mit trockner Schwefelsäure nach bestimmten Verhältnissen in einer gebogenen Glasröhre, die nachher zugeschmolzen wurde, schichtete, und bei 16 bis 19° auf einander wirken liefs. Der Schwefel verwandelte sich zuerst unter schwacher Wärme- und Gas-Entwicklung in eine dicke rothbraune Flüssigkeit, die dann durch Aufnahme von mehr Säure eine braune, grüne oder blaue Flüssigkeit bildete.

Braune Verbindung. Entsteht bei 8 Th. (1 At.) Schwefel auf 40 Th. (2 At.) Schwefelsäure. (Bei 9 bis 10 Th. Schwefel auf 40 Th. Säure bleibt etwas Schwefel ungelöst). Klare braune Flüssigkeit, in der stärksten Kälte nicht erstarrend. Setzt, bei gewöhnlicher Temperatur dem Tageslicht dargeboten, in 24 Stunden Nadeln von Schwefel ab. Fängt in der zugeschmolzenen gebogenen Glasröhre bei 87,5° zu kochen an, und trennt sich in eine obere braungelbe und eine untere braune Schicht;

hierauf scheidet sich Schwefel ab, und es sammelt sich im kalten Schenkel tropfbare schweflige Säure, welche höchstens 0,4 Procent trockne Schwefelsäure beigemischt enthält, und welche, in den warmen Schenkel zurückgegossen, sich mit der übrigen Flüssigkeit beim Schütteln nicht mischt, sondern farblos darüber schwimmt.

Grüne Verbindung. Bildet sich bei 6 Th. Schwefel auf 40 Th. trockne Säure. (Bei 5 Th. Schwefel entsteht eine bei auffallendem Lichte blaue, bei durchfallendem grünblaue Flüssigkeit). Tief grün, vollkommen flüssig, auch in der Kälte (gegen VOGEL). Färbt sich bei gewöhnlicher Temperatur im Tageslichte schnell braun unter Absatz von Schwefelflocken. Färbt sich beim Erwärmen fast augenblicklich braun.

Blaue Verbindung. Entsteht bei 4 Th. (1 At.) Schwefel auf 40 Th. (4 At.) Schwefelsäure. (Bei 1 bis 3 Th. Schwefel auf 40 Th. Säure entsteht ein Gemenge von blauer Verbindung und unveränderter Säure). Indigblaue durchsichtige Flüssigksit, bei — 22,5° nicht gefrierend. Im Tageslichte wird sie allmälig blasser blau, und in 6 Wochen unter Ausscheidung weniger Schwefelflocken braungelb; im Sonnenlicht schon in 8 Stunden. Erwärmt man den Schenkel der Röhre, welcher sie enthält, behutsam auf 56°, während der andere Schenkel auf — 10° abgekühlt ist, so trennt sie sich in eine untere bräunliche und in eine obere weingelbe Schicht, und kommt ins Kochen, welches dann auch bei 31° unter Niederfallen von blassgelbem Schwefelpulver ruhig fortwährt, bis die obere Schicht verschwunden und als tropfbare schweflige Säure in den kalten Schenkel übergegangen ist. Diese hält beinahe 5 Proc. Schwefelsäure beigemischt; zu dem braunen Rückstand im andern Schenkel zurückgegossen, vermischt sie sich nicht, sondern erhebt sich als farblose Schicht. Der braune Rückstand, welcher selbst beim Schmelzpunct des Schwefels nicht kocht, verhält sich wie Vitriolöl [also war nicht alles Wasser ausgeschlossen]. Auch die durchsichtige, also schon etwas wasserhaltende Säure gibt mit Schwefel die blaue Verbindung. So weit WACH.

Leitet man bei möglichster Abhaltung von Feuchtigkeit den Dampf der trocknen Säure in eine Schwefel haltende Röhre, und schmelzt sie zu, so bildet sich die blaue Verbindung nur an einzelnen Stellen und zersetzt sich sogleich wieder unter Bildung einer dünnflüssigen Verbindung von trockner schwefliger und Schwefel-Säure. Ist aber eine Spur Feuchtigkeit gegenwärtig, so bildet der Schwefel unter schwacher Gasentwicklung eine erst braune, dann grüne, dann blaue Flüssigkeit. Diese wird blasser und verwandelt sich in 1 bis 2 Tagen in das farblose Gemisch der 2 Säuren. Beim Oeffnen der Röhre entweicht die schweflige mit Gewalt und der übrige Schwefel bläut sich oft wieder mit der zurückbleibenden Schwefelsäure. Im Vitriolöl löst sich nur sehr wenig Schwefel und sehr langsam. FISCHER (*Pogg.* 16, 119).

Leitet man Ammoniakgas über die blaue Flüssigkeit, so färbt sie sich unter heftiger Einwirkung carminroth und bildet zuletzt eine aus Ammoniaksalzen bestehende weifse Masse mit röthlichen Stellen. Wasser löst diese Salze auf und lässt Schwefel. H. ROSE (*Pogg.* 32, 98).

Verbindung der trocknen Schwefelsäure mit schwefliger Säure. Soll die Absorption der schwefligen Säure durch die Schwefelsäure reichlich erfolgen, so müssen beide Säuren möglichst wasserfrei sein. Man leitet das schwefligsanre Gas durch eine 4 Fufs lange, mit frisch geglühtem Chlorcalcium gefüllte Röhre in die auf 0° abgekühlte, mit einem Kork verschlossene Flasche, welche die trockne Schwefelsäure hält, und giefst die sich bildende flüssige Verbindung von Zeit zu Zeit von der übrigen Schwefelsäure ab. — Dünne Flüssigkeit (vom Kork bräunlich), an der Luft unter Bildung eines äufserst starken Nebels und mit dem Geruch nach schwefliger Säure rasch verdampfend, wobei nur bisweilen eine Spur Vitriolöl bleibt. — Hält 67,68 bis 72,9 Proc. schweflige Säure, also ungefähr $SO^2 + 2SO^3$. — Bei längerem Aufbewahren verliert die

Flüssigkeit einen Theil der schwefligen Säure. — Sie braust mit Wasser heftig auf, unter Entweichen der schwefligen Säure. Sie absorbirt trocknes Ammoniakgas unter Bildung eines gelblichen Körpers, der sich wie ein Gemenge von wasserfreiem schwefelsauren Ammon und wasserfreiem schwefligsauren Ammon verhält. H. Rose (*Pogg.* 39, 173).

Uebrige Verbindungen der Schwefelsäure. — a. Mit Wasser. Die Schwefelsäure hat zum Wasser eine besonders grofse Affinität. Sie nimmt die ersten Atome desselben unter starker Wärmeentwicklung auf. Mischt man 4 Theile trockne Säure mit 1 Th. Wasser, so wird nach F. C. Vogel die entstehende Verbindung unter Lichtentwicklung und Explosion in Dampf verwandelt, Die der Luft dargebotene Säure erzeugt weifse Nebel, weil ihr Dampf sich mit dem Wasserdampf der Luft zu Vitriolöl verdichtet.

α. Bei der Destillation des rauchenden Vitriolöls (S. 617) geht nach der wasserfreien Schwefelsäure eine in gröfsern durchsichtigen, tafelförmigen Krystallen anschiefsende, leicht schmelzbare Verbindung von sehr viel Schwefelsäure mit sehr wenig Wasser über.

β. Nordhäuser, deutsches, rauchendes, braunes Vitriolöl. — Wird dargestellt durch anhaltendes Glühen des durch Erhitzen an der Luft vom Krystallwasser befreiten und in schwefelsaures Eisenoxyd verwandelten Eisenvitriols in irdenen Retorteu, in Galeerenöfen. Die irdenen, kühlgehaltenen Vorlagen enthalten, wofern der calcinirte Eisenvitriol völlig trocken ist, ein wenig Wasser, oder, in neuerer Zeit, englisches Vitriolöl, weil sich sonst die Dämpfe der übergehenden wasserfreien Säure nicht gehörig verdichten würden. Dieselbe Flüssigkeit lässt sich auch erzeugen durch Vermischen der trocknen Schwefelsänre mit gemeinem Vitriolöl. — Hellbraun (von etwas organischer Materie), dickflüssig, wie Oel, nach Thomson von 1,896 spec. Gewicht, nach Bussy von 66 bis 68° B. Gefriert schon etwas über 0° unter Zusammenziehung zu wasserhellen Krystalltafeln. Raucht an der Luft; kocht bei 40 bis 50°, Bussy, und zerfällt dabei in sich entwickelnde, bisweilen gegen 25 Proc. betragende, trockne Säure und in zurückbleibendes gemeines Vitriolöl (mit der Entwicklung der erstern steigt der Siedpunct immer höher); wird auch durch Mischen mit wenig Wasser, was noch mit lebhafter Erhitzung verbunden ist, in gemeines verwandelt. Ist als eine Verbindung von 1 At. Wasser mit mehreren Atomen trockner Schwefelsäure oder von gemeinem Vitriolöl mit trockner Säure zu betrachten. — Ist öfters mit schwefliger Säure, Selen, Erden, Eisenoxyd und organischer Materie verunreinigt. Hält, wenn es durch Vorschlagen von englischem Vitriolöl in die Vorlagen erhalten wurde, dieselben Unreinigkeiten, wie dieses.

γ. Einfach-gewässerte Schwefelsäure. Gemeines Vitriolöl, concentrirte Schwefelsäure. — Die innigste Verbindung zwischen Schwefelsäure und Wasser, die sowohl zurückbleibt, wenn man rauchendes Vitriolöl so lange erhitzt,

bis alle überschüssige Säure entwichen ist, als auch wenn man verdünnte Schwefelsäure kocht, bis der Rückstand nicht mehr an spec. Gew. zunimmt.

Wird im Grofsen als *englisches* oder *weifses Vitriolöl* dargestellt durch Verbrennen des mit 1/8 Salpeter gemengten Schwefels in geräumigen, meist aus Bleiplatten zusammengesetzten, Luft und Wasserdampf haltenden Behältern, *Bleihäusern*, dereu Boden mit Wasser bedeckt ist. Oder auch durch Verbrennen des Schwefels für sich, wofern sich in dem Bleihause Gefäfse mit Salpetersäure befinden, oder Dämpfe von Salpeter- oder von Untersalpeter-Säure hineingeleitet werden. — Das sich aus dem Salpeter oder der Salpetersäure entwickelnde Salpetergas nimmt aus der Luft Sauerstoff auf, und trägt diesen zum Theil auf die durch Verbrennen des Schwefels erzeugte schweflige Säure über (vgl. S. 616, und das bei *Stickstoff* und *Schwefel* Anzuführende). — Das mit Schwefelsäure angeschwängerte Wasser, *Sauerwasser*, von ungefähr 1,2 bis 1,3 spec. Gew., wird zuerst in Gefäfsen von Blei bis zu höchstens 1,78 spec. Gew. abgedampft, dann in Gefäfsen von Glas oder Platin bis zu dem Punct destillirt, dass, nachdem das loser gebundene Wasser nebst Salpetersäure und Salzsäure ubergegangen ist, das Vitriolöl in weifsen Nebeln zu verdampfen beginnt. — In der Regel wird diese Destillatinon nicht ganz so weit fortgesetzt, und das engl. Vitriolöl ist ein Gemisch aus HO, SO^3 und $2HO, SO^3$. — Statt des Schwefels verbrennt man auch Schwefelkies oder Kupferkies; oder man glüht schwefelsauren Kalk mit Kohle, leitet durch das hierbei erzeugte, in Wasser vertheilte, Schwefelcalcium das kohlensaure Gas, welches sich bei dem folgenden Glühen von Kohle mit schwefelsaurem Kalk entwickelt, und verbrennt das aus dem Schwefelcalcium ausgetriebene Hydrothiongas in der Bleikammer. Thaulow (*N. Br. Arch.* 26, 165). — Statt durch Stickoxyd die Uebertragung des atmosphärischen Sauerstoffs auf die schweflige Säure zu vermitteln, kann man das durch Verbrennen des Schwefels erzeugte schwefligsaure Gas, mit Luft gemengt, durch ein mit Platindrath oder Platinschwamm gefülltes, stark glühendes Porcellan- oder Platin-Rohr leiten (S. 616). Per. Phillips (*Pogg.* 24, 610). Im Kleinen ist hierbei der Aspirator anwendbar. Brunner.

Das englische Vitriolöl kann enthalten: Ueberschüssiges Wasser (wodurch es specifisch leichter und bei mäfsiger Kälte krystallisirbar wird); Salzsäure (von unreinem Salpeter); Stickoxyd, salpetrige Säure, Salpetersäure; Kali (vom Salpeter, zuerst von Göttling, *Taschenb.* 1782, 119, bemerkt); Bleioxyd (von den Bleigefäfsen herrührend, sich beim Verdünnen mit Wasser als schwefelsaures Bleioxyd, als weifses Pulver, abscheidend); und endlich, von zufälligen Verunreinigungen des Schwefels oder der angewandten Kiese herrührend: Selen; Kalk; Bittererde; Titan (Pfaff, *Schw.* 18, 283); Arsen; Zink- und Zinn-Oxyd (Berzelius, *Schw.* 23, 313; *Pogg.* 33, 24); Eisenoxyd (im Vitriolöl als schwefelsaures Eisenoxyd einen weifsen Bodensatz bildend, der beim Verdünnen mit Wasser verschwindet); Kupferoxyd (Berzelius und Trommsdorff, *N. Tr.* 3, 2, 64 u. 4, 1, 130), und Quecksilber (Berzelius, *Schw.* 23, 313). Viele dieser Materien sind nicht im Vitriolöl gelöst, sondern bilden darin blofs einen Bodensatz. vgl. Giese (*Scher. Ann.* 6, 1). Zufällig hinzugekommene organische Materie ertheilt dem Vitriolöl eine braune Farbe, die beim Kochen verschwindet.

Salzsäure. Mullen (*Quart. J. of Sc.* 22, 231 u. *N. Quart. J. of Sc.* 2, 258), so wie Johnston (*N. Quart. J. of Sc.* 3, 154) fanden,

dass chlorfreier Braunstein oder Mennige beim Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure Chlor entwickelten. KANE (*N. Quart. J.* 4, 286) wies nach, dass das Vitriolöl 0,03 bis 0,14 Proc. Salzsäure hält, woraus sich Alles einfach erklärt. vgl. die vermuthete Bildung von Wasserstoffhyperoxyd aus Schwefelsäure und Metallhyperoxyden (S. 527).

Den Gehalt des Vitriolöls an *Stickoxyd, salpetriger* oder *Salpeter-Säure* erkennt man am besten durch Zusatz von Eisenvitriol, der eine Purpurfarbe ertheilt, wenn auch die Stickstoffverbindung nur $\frac{1}{20000}$ beträgt. DESBASSINS (*J. Chim. med.* 11, 508). — Man übergiefse das Vitriolöl behutsam mit einer $\frac{1}{4}$ so hohen Schicht von ziemlich gesättigter kalter Eisenvitriollösung An der Berührungsfläche der 2 Schichten entsteht die rothe Färbung, welche, wenn sie nach längerer Zeit verschwindet, durch Bewegen wiederholt hervorgerufen werden kann. WACKENRODER (*Ann. Pharm.* 18, 152). — Man übergiefse 50 Gramm Vitriolöl behutsam mit 0,5 Gramm Wasser, warte, bis die hierdurch eingetretene Erhitzung, welche die Farbe zerstören würde, verschwunden ist, füge dann 10 Tropfen Eisenvitriollösung hinzu, und mische langsam, so dass sich die Flüssigkeit nicht erhitzt. Auf diese Weise gibt noch 1 Th. Salpeter- oder salpetrige Säure, oder salpetersaures Salz, mit 1429 Vitriolöl gemischt, eine lebhaft rothe, mit 142900 eine blassrothe, mit 333333 eine blafs rosenrothe und mit 500000 Vitriolöl (als Gränze) eine kaum merkliche Färbung. JACQUELAIN (*Compt. rend.* 14, 643).

Alles von E. BARRUEL (*J. Chim. med.* 12, 180; auch *Ann. Pharm.* 22, 286) untersuchte engl. Vitriolöl gab obige Reaction, doch in sehr verschiedenem Grade. Ein solches Vitriolöl löst beim Kochen Platin auf, gibt, mit Kochsalz destillirt, mit freiem Chlor vermischte Salzsäure und liefert mit Indig keine blaue, sondern eine grünblaue Lösung. Es enthält also Salpetersäure oder wahrscheinlicher salpetrige Säure. E. BARRUEL. — Es ist salpetrige Säure; denn dem Vitriolöl beigemischte Salpetersäure geht bei der Destillation sogleich anfangs über, während die im Vitriolöl vorkommende Stickstoffverbindung innig gebunden ist. Auch entfärbt ein solches Vitriolöl schwefelsaures Manganoxyd, fällt aus Hydrothionwasser sogleich Schwefel und gibt, mit 2 Th. Wasser verdünnt, den Geruch der salpetrigen Säure WACKENRODER (*Ann. Pharm.* 18, 152). — Nicht Salpeter- oder salpetrige Säure kommt in der Regel im engl. Vitriolöl vor, sondern Stickoxyd. Destillirt man solches Vitriolöl, so gehen zuerst $\frac{3}{4}$ frei von Stickoxyd über, welche sich daher nicht mit Eisenvitriol röthen. Das folgende hält immer mehr Stickoxyd, aber der Rückstand ist so reich daran, dass er beim Zusatz von Wasser reichlich Stickoxydgas entwickelt, und zwar, wenn die Luft abgehalten wurde, farbloses. Verdünnt man ein Stickoxyd haltendes Vitriolöl mit Wasser bis zu 1,2 sp. Gew., so verliert es beim Einkochen bis zur Stärke des Vitriolöls alles Stickoxyd. Daher musste auch das Sauerwasser beim Einkochen das etwa darin enthaltene Stickoxyd verlieren; aber theils wird es fortwährend in die Platinretorte gelassen, welche bereits concentrirtere Schwefelsäure hält; theils wird oft hinterher zum Vitriolöl etwas Salpetersäure gefügt, um, dasselbe braunfärbende, organische Stoffe zu zerstören. A. ROSE (*Pogg.* 50, 161).

Salpetersäure im Vitriolöl lässt sich von der salpetrigen Säure und vom Stickoxyd durch Folgendes unterscheiden: Solches Vitriolöl mit Wasser und Salzsäure versetzt, löst beim Kochen Goldblättchen auf; es zerstört, mit Wasser verdünnt, beim Kochen die blaue Farbe der Indiglösung JACQUELAIN. Es lässt bei der Destillation zuerst die Salpetersäure übergehen, hierauf folgt reines Vitriolöl, und zuletzt solches, welches Stickoxyd (oder salpetrige Säure) aufgelöst enthalten kann. WACKENRODER, A. ROSE.

Um das Vitriolöl von den Oxyden des Stickstoffes zu befreien, erhitzt E. BARRUEL 21 Th. desselben mit 1 Th. Schwefel bei 150 bis 200° einige Stunden, bis die sich bräunende Flüssigkeit den Geruch nach

schwefliger Säure entwickelt. Hierauf mischt JACQUELAIN, um die erzeugte schweflige Säure zu entfernen, das Vitriolöl mit Chlorwasser, und kocht einige Minuten, bis die Salzsäure verjagt ist. — WACKENRODER erhitzt es mit etwas Papier, oder besser Zucker, bis sich bei anfangendem Kochen die anfangs geschwärzte Flüssigkeit wieder entfärbt hat; Zusatz von wenig rauchendem Vitriolöl beschleunigt die Entfärbung. — PELOUZE (*Ann. Chim. Phys.* 77, 52) erhitzt das Vitriolöl mit einer durch vorläufige Proben bestimmten, $^1/_{10}$ bis höchstens $^1/_2$ Procent betragenden Menge von schwefelsaurem Ammoniak auf 160°, wobei sich das Ammoniak mit dem Stickoxyd oder der Salpetersäure in Wasser und Stickgas zersetzt; das Ammoniaksalz kann sogleich dem in der Bleipfanne abzudampfenden Sauerwasser beigefügt werden, womit auch das Zerfressen der Platinretorte hinwegfällt. — A. ROSE erhitzt das mit der doppelten Wassermenge verdünnte Vitriolöl in einer Retorte, bis Schwefelsäure überzugehen beginnt.

Das von MARTIUS (*Schw.* 3, 363), WACKENRODER (*Repert.* 47, 337), A. VOGEL (*J. pr. Chem.* 4, 232), DULK (*Berl. Jahrb.* 34, 1, 247), FICINUS (*Ann. Pharm.* 15, 78) und ARTHAUD (*J. Chim. med.* 16, 620) häufig und oft sehr reichlich aufgefundene *Arsen* scheint im Vitriolöl meistens als arsenige Säure vorzukommen. Sehr kleine Mengen findet man durch Verdünnen des Vitriolöls mit Wasser, Uebersättigen mit kohlensaurem Kali, Abfiltriren von dem niedergefallenen schwefelsauren Kali, Auswaschen mit wenig Wasser, Abdampfen, Uebersättigen mit Salzsäure, und Durchleiten von Hydrothiongas. DULK. Arsen haltendes Vitriolöl, mit Wasser verdünnt, gibt mit Hydrothion einen oft über 1 Proc. betragenden, aus Schwefelarsen und Schwefelblei bestehenden Niederschlag, und setzt nach einiger Zeit noch ein wenig Schwefelarsen ab, scheint also das meiste Arsen in Gestalt von arseniger, jedoch auch ein wenig in Gestalt von Arsen-Säure zu halten. Hiefür spricht auch die ins Röthliche gehende Farbe des Niederschlags, welchen das mit Ammoniak neutralisirte arsenhaltende Vitriolöl mit salpetersaurem Silberoxyd liefert. WACKENRODER. — A. VOGEL fand blofs arsenige Säure. Nach ihm lassen sich $^3/_4$ des Vitriolöls frei von Arsen abdestilliren. Nach WACKENRODER ist das Destillat Arsen-haltig, daher ist das Vitriolöl durch Verdünnen mit Wasser, Sättigen mit Hydrothiongas, mehrtägiges Hinstellen in bedeckten Gefäfsen, Decanthiren von den Schwefelmetallen und Aussetzen an die Luft, um das Hydrothion zu verflüchtigen, von Arsen und Blei zu befreien. Auch nach FICINUS geht bei der Destillation Arsen mit dem Vitriolöl über, daher er die Destillation mit Eisenoxydhydrat empfiehlt, bis $^2/_3$ übergegangen sind. Der Rückstand in der Retorte, vom weifsen Bodensatz abgegossen, zeigt sich ebenfalls frei von Arsen.

Beim Verdampfen des Vitriolöls in einer Platinschale bleiben die fixern Verunreinigungen desselben zurück.

Rectificirtes, destillirtes oder *gereinigtes Vitriolöl.* Wird durch Destillation des rauchenden oder englischen Vitriolöls in Glasretorten oder Destillirgefäfsen von Platin gewonnen. — Das rauchende Vitriolöl eignet sich hierzu am besten. Nachdem die wasserfreie, dann die fast wasserfreie Schwefelsäure nebst dem Selen übergegangen ist, erhält man bei gewechselter Vorlage reines Vitriolöl. — Beim englischen ist es oft nöthig, durch die oben angegebenen Mittel das Stickoxyd und das Arsen zu beseitigen, bevor man destillirt. Nachdem das überschüssige Wasser, welchem Salpetersäure, Salzsäure u. s. w. beigemischt sein können, übergegangen ist, sammelt man in einer frischen Vorlage das Vitriolöl. — Wegen der zur Destillation nöthigen hohen Temperatur zerspringen leicht Retortenhals und Vorlage. — Man nehme nur 2 bis 4 ℔ Vitriolöl auf einmal in Arbeit. Die Retorte befindet sich entweder im Sandbade, welches ringsum mit Feuer umgeben werden kann, oder wird dem freien Kohlenfeuer dargeboten, jedoch tief in den Windofen eingesenkt, damit sie nicht blofs

von unten erhitzt wird. Die Erhitzung wird gleichförmig in dem Maafse unterhalten, dass ein fortwährendes gelindes Kochen statt findet. Der Retortenhals reicht entweder bis in die Mitte der Vorlage, damit die herabfallenden heifsen Tropfen sich sogleich dem schon vorhandenen Destillat beimischen; oder, wenn sie blofs in den Hals der Vorlage reicht, bringt man in diesen ein langes Platinblech, so dass die vom Retortenhals herabtröpfelnde Säure auf dem Bleche bis in die Vorlage fliefst. — Verschliefsung mit Papier, Kitt u. s. w. ist überflüssig und schädlich. — Man destillirt nicht bis zur Trockne, sondern, bis ungefähr ¾ übergegangen sind. — Im Verhältnisse, als die Menge der Säure in der Retorte abnimmt, scheidet sich beim englischen Vitriolöl das darin gelöst gewesene schwefelsaure Bleioxyd aus, und veranlasst ein gefährliches stofsweifses Kochen (S. 246); die Säure entwickelt, so oft sich überschüssige Wärme in ihr angehäuft hat, nach längerer Ruhe plötzlich eine solche Masse von Dampf, dass sie nicht nur unter heftiger Erschütterung in die Vorlage übergeführt wird, und diese durch ihre Hitze sprengt, sondern bisweilen wird sogar durch die Elasticität des Dampfes der obere Theil der Retorte zersprengt, und die Säure herumgeschleudert. Platindrath oder Schnitzel von Platinblech in der Retorte wirken, wie GAY-LUSSAC zeigte, dem stofsweifsen Kochen entgegen. Aber nach BERZELIUS (*Lehrb.* 2, 16) blofs für einige Zeit, daher er empfiehlt, blofs die Seiten, nicht den Boden der Retorte zu erhitzen.

Eigenschaften der einfach gewässerten Schwefelsäure. Wasserhelle ölartige Flüssigkeit, von 1,848 spec. Gewicht. Gefriert erst bei — 25° H. DAVY, nach THOMSON in Thermometerkugeln erst bei — 38°, siedet erst bei 288° H. DAVY, bei 327° DALTON, und geht unverändert über, in farblosen Dämpfen, die an der Luft einen starken weifsen Nebel erregen. Verdunstet bei gewöhnlicher Temperatur nicht in der Luft. BELLANI. Geruchlos, nicht rauchend, wirkt sehr zerstörend auf organische Stoffe, und wird durch sie gebräunt.

Berechnung.			H. DAVY, DALTON.	KLAPROTH.	BERTHOLLET.
SO^3	40	81,63	81	74,4	72,675
HO	9	18,37	19	25,6	27,325
HO,SO^3	49	100,00	100	100,0	100,000

Zersetzungen. 1. Wird engl. Vitriolöl von 1,8435 spec. Gew. in einer Retorte mehrere Tage in einer Temperatur erhalten, die nicht ganz bis zum Siedpunct steigt, so geht zuerst verdünntere Säure über, die am zweiten Tage 1,43 spec. Gew. zeigt, dann am dritten eine rauchende, beim Erkalten krystallisirende Säure (S. 620, *a*) und der Rückstand, welcher 1,85 spec. Gw. zeigt, raucht. C. G. GMELIN (*Pogg.* 2, 419). Eine ähnliche Erfahrung machte auch JULIN (*N. Tr.* 3, 2, 538) und HESS (*Pogg.* 24, 652), bei Welchem, als von 10 % Säure 6⅔ übergegangen waren, im Retortenhals eine Säure von 13,73 Proc. Wassergehalt krystallirte. (Zerfällt bei einer gewissen Temperatur $4(HO,SO^3)$ in $2HO,SO^3$ und in $2HO,3SO^3$?) — 2. Die Dämpfe des Vitriolöls, durch eine fast weifsglühende enge Porcellanröhre getrieben, zersetzen sich zum Theil in 2 Maafse schwefligsaures Gas auf 1 Maafs Sauerstoffgas. GAY-LUSSAC. — 3. Durch den elektrischen Strom in Sauerstoffgas am + Pol, in Schwefel und Wasserstoffgas am — Pol (S. 400) — 4. Vitriolöldampf,

mit Wasserstoffgas durch eine glühende Röhre getrieben, bildet Wasser und entweder schweflige Säure, oder Schwefel, oder Hydrothion, je nach dem Verhältnisse des Wasserstoffgases. FOURCROY, THÉNARD. — 5. Kohle zersetzt das Vitriolöl bei 100 bis 150° in kohlen- und schweflig-saures Gas; in der Glühhitze in Kohlenoxyd-, kohlensaures und Wasserstoff-Gas und in Schwefel. — 6. Phosphor, in einem geräumigen Glaskolben mit Vitriolöl bis zum Sieden erhitzt, entzündet sich im Vitriolöldampf, dessen Schwefel abscheidend. — Phosphoroxyd wirkt nach PELOUZE in der Kälte nicht ein, gibt aber beim Erhitzen Phosphorsäure und schweflige Säure. — Phosphorwasserstoffgas zersetzt bei gewöhnlicher Temperatur das Vitriolöl langsam in Phosphorsäure, schweflige Säure und Schwefel. H. ROSE (*Pogg.* 24, 139). — 7. Beim Destilliren von Schwefel mit Vitriolöl geht schweflige Säure über nebst Schwefelsäure, die durch Schwefel getrübt ist. F. C. VOGEL. — Die Zersetzung durch Hydrothion s. bei diesem. — 8. Kalium und Natrium entwickeln in der Kälte aus ihm blofs Wasserstoffgas; Eisen und Zink entwickeln blofs anfangs Wasserstoffgas, später, beim Erwärmen, blofs schwefligsaures Gas; Arsenik, Tellur, Antimon, Wismuth, Zinn, Blei, Kupfer, Quecksilber, Silber und mehrere andere Metalle wirken in der Kälte gar nicht ein, und entwickeln in der Hitze blofs schwefligsaures Gas. In allen diesen Fällen bildet sich ein schwefelsaures Metalloxyd, indem der Theil der Schwefelsäure, der nicht zersetzt wurde, mit der Salzbasis in Verbindung tritt, welche das Metall mit dem Sauerstoff des Wasser's oder des einen Theils der Schwefelsäure erzeugte. (*Schema* 17 u. 23). Löst man Zink in verdünnter Schwefelsäure und giefst, wenn sich die Flüssigkeit auf ungefähr 90° erhitzt hat, Vitriolöl hinzu, so dass es sich zu unterst lagert, so entwickelt sich Hydrothiongas. Denn in der hohen Temperatur gibt das Vitriolöl mit dem Zink schweflige Säure und diese zersetzt sich dann mit dem Zink weiter in Hydrothion (S. 612). FORDOS u. GÉLIS (*J. Pharm.* 27, 730). Einige Metalle, wie Scheel, Gold, Platin, Rhodium und Iridium wirken bei keiner Temperatur ein. — 9. Beim Erhitzen von Vitriolöl mit einer feuerbeständigen Salzbasis, z. B. mit Kalk, bleibt trocknes schwefelsaures Salz, während das Wasser des Vitriolöls entweicht.

δ. *Doppelt-gewässerte Schwefelsäure.* $2 HO,SO^3$. Zuweilen ebenfalls *Eisöl* genannt. — 1 At. Schwefelsäure, mit 2 At. Wasser verbunden, also 31 Wasser auf 69 Säure enthaltend, zeigt ein spec. Gewicht von 1,780, erstarrt schon bei 9° CHAPTAL, über 7,5° DALTON, in wasserhellen, grofsen 6seitigen Säulen mit 6 Flächen zugespitzt. Die Verbindung verliert zwischen 205 und 210° ihr zweites Atom Wasser, jedoch unter gleichzeitiger Verflüchtigung von etwas Schwefelsäure und lässt Vitriolöl. GRAHAM. Das eine Atom Wasser betrachtet GRAHAM als basisches, das andere, loser gebundene, als salinisches, $HO,SO^3 + HO$.

ε. *Dreifach-gewässerte Schwefelsäure.* $3 HO,SO^3$.

Nach URE findet bei der Verbindung von **40** Th. (1 At,) trockner Schwefelsäure mit **27** Th. (3 At.) Wasser (wobei also Schwefelsäure und Wasser gleichviel Sauerstoff enthalten) die gröfste Verdichtung statt. Wenn 49 Th. Vitriolöl und 18 Th. Wasser vor dem Mischen den Raum von 100 Maafs einnehmen, so betragen sie nach der Mischung blofs noch 92,14 Maafse. URE. Das spec. Gew. dieses Gemisches ist **1,6321**. Zwischen **193** und **199°** verliert es 1 At. Wasser, frei von Säure, und wird genau zu $2HO,SO^3$. GRAHAM. Es siedet zwischen **163** und **170°**. LIEBIG.

ζ. *Verdünnte Schwefelsäure.* *Vitriolspiritus* bei dem Verhältnisse von 1 Th. Vitriolöl auf 3 bis 5 Th. Wasser. — Die Schwefelsäure lässt sich in allen Verhältnissen mit Wasser verdünnen; in ganz feuchter Luft zieht das Vitriolöl nach GAY-LUSSAC **15**mal sein Gewicht Wasser an.

Die Verbindung des Vitriolöls mit Wasser erfolgt unter starker Wärmeentwicklung, aber die des Vitriolöls und besonders die von δ und ε mit Schnee unter starker Erkaltung. — Giefst man Vitriolöl rasch nach einander in Wasser, ohne umzurühren, so zeigt sich bisweilen Phosphorescenz, einige Secunden dauernd. GÖBEL (*Schw.* 58, 488). 4 Th. Vitriolöl erhitzen sich mit 1 Th. Wasser von 0° auf 100°. BERZELIUS. vgl. HESS (S. 261). — 1 Th. Vitriolöl gibt mit 1 Th. Schnee Wärme, mit $^5/_4$ keine Temperaturveränderung und mit noch mehr Schnee starke Kälte. RICHTER. Die 2- und 3fach gewässerte Schwefelsäure löst den Schnee unter starker Erkältung (S. 265). Mit der Verdünnung verliert die Säure ihre zerstörende Gewalt auf organische Körper. — Die verdünnte Schwefelsäure verliert durch Erhitzen so viel Wasser, dass sie zu Vitriolöl wird, welches aber dann bei weiterem Erhitzen als Ganzes verdampft. — Die Verbindung von 1 At. trockner Schwefelsäure mit 4 At. Wasser siedet zwischen 136 und 141° und die mit 5 At. Wasser zwischen 118 und 122°. LIEBIG (*Pogg.* 31, 352). Erhält man verdünnte Schwefelsäure 40 Stunden lang bei 100° im Vacuum, so bleibt eine Verbindung von 40 Th. (1 At.) Schwefelsäure mit 27,228 (also etwas über 3 At.) Wasser. Beim Einkochen der verdünnten Säure entweicht anfangs reines Wasser, und erst, wenn sie blofs noch 2 At. Wasser auf 1 Säure hält, mischt sich dem Wasserdampf Säuredampf bei. GRAHAM.

Gehalt der wässrigen Schwefelsäure an Vitriolöl.

VAUQUELIN (*Ann. Chim.* 76, 260).

BAUME's Aräometer	Spec. Gew.	Vitriolöl-procente
66°	1,842	100
60	1,725	84,22
55	1,618	74,32
50	1,524	66,45
45	1,466	58,02
40	1,375	50,41
35	1,315	43,21
30	1,260	36,52
25	1,210	30,12
20	1,162	24,01
15	1,114	17,39
10	1,076	11,73
5	1,023	6,60

DARCET (*Ann. Chim. Phys.* 1, 198)

BAUME's Aräometer	Spec. Gew.	Vitiriolöl-procente
66°	1,844	100
60	1,717	82,34
55	1,618	74,32
54	1,603	72,70
53	1,586	71,17
52	1,566	69,30
51	1,550	68,03
50	1,532	66,45
49	1,515	64,37
48	1,500	62,80
47	1,482	61,32
46	1,466	59,85
45	1,454	58,02

Gehalt der wässrigen Schwefelsäure

an trockner Säure. DALTON (*N. Syst.* 2, 210).

Procente.		
Spec. Gew.	Trockne Säure	Siedpunct
1,850	81	326°
1,849	80	318
1,848	79	310
1,847	78	301
1,845	77	293
1,842	76	285
1,838	75	277
1,833	74	268
1,827	73	260
1,819	72	253
1,810	71	245
1,801	70	238
1,791	69	230
1,780	68	224
1,769	67	217
1,757	66	210
1,744	65	205
1,730	64	200
1,715	63	195
1,699	62	190
1,684	61	186
1,670	60	182
1,650	58,6	177
1,520	50	143
1,408	40	127
1,300	30	115
1,200	20	107
1,100	10	103

an trockner Säure und an Vitriolöl. URE (*Schw.* 35, 444).

	Procente.			Procente.	
Spec. Gew.	Trockne Säure	Vitriolöl	Spec. Gew.	Trockne Säure	Vitriolöl
1,8485	81,54	100	1,3884	40,77	50
1,8460	79,90	98	1,3697	39,14	48
1,8410	78,28	96	1,3530	37,51	46
1,8336	76,65	94	1,3345	35,88	44
1,8233	75,02	92	1,3165	34,25	42
1,8115	73,39	90	1,2999	32,61	40
1,7962	71,75	88	1,2826	30,98	38
1,7774	70,12	86	1,2654	29,35	36
1,7570	68,49	84	1,2490	27,72	34
1,7360	66,86	82	1,2334	26,09	32
1,7120	65,23	80	1,2184	24,46	30
1,6870	63,60	78	1,2032	22,83	28
1,6636	61,97	76	1,1876	21,20	26
1,6415	60,34	74	1,1706	19,57	24
1,6204	58,71	72	1,1549	17,94	22
1,5975	57,08	70	1,1410	16,31	20
1,5760	55,45	68	1,1246	14,68	18
1,5503	53,82	66	1,1090	13,05	16
1,5280	52,18	64	1,0953	11,41	14
1,5066	50,55	62	1,0809	9,78	12
1,4860	48,92	60	1,0682	8,15	10
1,4660	47,29	58	1,0544	6,52	8
1,4460	45,66	56	1,0405	4,89	6
1,4265	44,03	54	1,0268	3,26	4
1,4073	42,40	52	1,0140	1,63	2

Tabelle von RICHTER (*Stöchiometrie* 2, 302), von DIZÉ (*J. Chim. med.* 8, 100), von ANTHON (*J. pr. Chem.* 7, 70).

b. Mit Boron? — c. Mit Boraxsäure. — d. Mit Phoswasserstoff. — e. Mit Stickoxyd.

f. Mit den salzfähigen Grundlagen. *Schwefelsaure Salze, Vitriole, Sulfates.* Die Schwefelsäure hat gegen die meisten Salzbasen unter allen Säuren die gröfste Affinität, daher sie zur Abscheidung sehr vieler anderer Säuren von den Salzbasen angewendet wird. Vitriolöl vereinigt sich mit Baryt blofs in der Hitze, dagegen die wasserfreie Säure und solche, die entweder weniger Wasser hält, als das Vitriolöl, oder mehr, rasch

bei gewöhnlicher Temperatur. s. Baryum. Der Dampf der wasserfreien Säure und des Vitriolöls wirkt auf Kalkspath kaum etwas zersetzend. s. Calcium. Das mit 6 Th. absolutem Weingeist gemischte Vitriolöl röthet nicht Lackmus und zersetzt kein trocknes kohlensaures Salz, dagegen leicht die essigsauren Salze. s. Weingeist. — Die Verbindung der Schwefelsäure mit den Salzbasen erfolgt unter bedeutender Wärmeentwicklung, und zum Theil unter Erglühen, wie bei Baryt und Bittererde. — Es gibt 1-, 2- und 3-fach saure und wenige basische schwefelsaure Salze. Die normalen Salze der Alkalien, der Bittererde, des Manganoxyduls und des Silberoxyds sind neutral; die übrigen röthen Lackmus. Die normalen Salze werden in der Glühhitze bei flüchtiger Basis (Ammoniak) zersetzt, bei fixer Basis und grofser Affinität sind sie feuerbeständig (fixe Alkalien, Bittererde, Bleioxyd); bei geringerer Affinität entwickelt sich entweder aus ihnen, nachdem alles Wasser verjagt ist, ein Theil der trocknen Schwefelsäure in unzersetzter Gestalt, der andere als schwefligsaures und Sauerstoffgas (Antimonoxyd, Zinkoxyd, Kupferoxyd, Eisenoxyd); oder bei noch geringerer Affinität, welche die Verflüchtigung der Säure gestattet, ehe alles Wasser ausgetrieben ist, Vitriolöl (Goldoxyd). Nur bei sehr hoher Temperatur verlieren Zink-, Kadmium-, Kobalt-, Nickel- und Kupfer-Oxyd die letzten Antheile der Schwefelsäure. Ist die Salzbasis geneigt, mehr Sauerstoff aufzunehmen (Eisenoxydul), so entzieht sie diesen in der Hitze der Schwefelsäure und veranlasst dadurch die Entwicklung von schwefliger Säure; umgekehrt verlieren die Oxyde der edlen Metalle ihren Sauerstoff, und werden zu Metall. — Durch Glühen mit Kohle werden alle schwefelsaure Salze zersetzt. Hierbei zerfällt schwefelsaure Bittererde, und, bei schwacher Hitze, auch schwefelsaures Zinkoxyd in bleibendes Oxyd und in 2 Maafs schwefligsaures auf 1 M. kohlensaures Gas ($2(MgO,SO^3) + C = 2MgO + 2SO^2 + CO^2$); — schwefelsaures Wismuthoxyd, Quecksilberoxyd und Silberoxyd und bei schwacher Hitze auch schwefelsaures Kupferoxyd in bleibendes Metall und in gleiche Maafse schwefligsaures und kohlensaures Gas ($AgO,SO^3 + C = Ag + SO^2 + CO^2$); — schwefelsaures Bleioxyd und, bei starker Hitze, auch schwefelsaures Zink- oder Kupfer-Oxyd in bleibendes Schwefelmetall und kohlensaures Gas ($PbO,SO^3 + 2C = PbS + 2CO^2$) — und schwefelsaures Manganoxydul in bleibendes Oxysulfuret und in 1 Maafs schwefligsaures Gas auf 3 M. kohlensaures ($4(MnO,SO^3)+5C=2(MnS,MnO)+2SO^2+5CO^2$)? Gay-Lussac. Auch die schwefelsauren fixen Alkalien zerfallen gleich dem schwefelsauren Bleioxyd, wenigstens in der Weifsglühhitze. Berthier (*Ann. Chim. Phys.* 22, 229), in Einfach-Schwefelmetall und in kohlensaures Gas, doch wird dieses um so mehr durch Kohlenoxydgas verdrängt, mit je mehr Kohle das schwefelsaure Salz gemengt wurde. Clement u. Desormes (*Gilb.* 9, 422). In der Rothglühhitze dagegen bleibt ein Theil des Alkalis

unzersetzt, um so mehr, je niedriger die Temperatur, und es entsteht ein Schwefelmetall, welches mehr als 1 At. Schwefel auf 1 At. Metall hält, sich daher in Wasser mit gelber Farbe löst. GAY-LUSSAC (*Ann. Chim Phys.* 30, 24). — Die schwefelsauren Salze, auf Kohle mit kohlensaurem Natron vor dem Löthrohre geschmolzen, liefern eine Schwefelnatrium haltende Masse, welche, mit Wasser auf Silberblech gebracht, dieses sogleich schwärzt, und welche mit Säure Hydrothiongas entwickelt. SMITHSON. — Sie geben auf der Kohle mit kohlensaurem Natron und Glas (oder Kieselerde) geschmolzen, ein in der Hitze farbloses oder dunkelbraunes, sich beim Erkalten gelb oder roth färbendes, und, wenn viel Schwefelnatrium gebildet wurde, undurchsichtig werdendes Glas. GAHN. Diese beiden Reactionen zeigen auch die Salze der unterschwefligen, Niederschwefel-, schwefligen und Unterschwefel-Säure. — Leitet man Wasserstoffgas durch eine glühende Röhre, worin sich ein schwefelsaures Metalloxyd befindet, so erzeugt sich Wasser, und daneben entweder Schwefelmetall (Kali) (*Schema* 84), oder eine Verbindung von Schwefelmetall mit Metalloxyd (Manganoxydul), ARFVEDSON (*Pogg.* 1, 49), oder bloſses Metalloxyd (Bittererde). — Auf ähnliche Weise, wie Kohle und Wasserstoff, wirken Boron und Phosphor, zum Theil unter Bildung eines borax- und phosphorsauren Salzes; ferner Kalium, Natrium, Mangan, Antimon, Zink, Zinn und Eisen. — Verdünnte wässrige Lösungen schwefelsaurer Alkalien werden durch darin gelöste oder vertheilte organische Stoffe in Hydrothion-Alkalien oder Schwefel-Alkalimetalle verwandelt. KASTNER (*Kastn. Arch.* 1, 360). — Der Schwefel tritt seinen Sauerstoff an den Kohlen- und Wasser-Stoff der organischen Materie ab, und nimmt dagegen von dieser Wasserstoff auf; oder der Schwefelsäure und dem Alkali wird der Sauerstoff entzogen. — Die Lösung von Glaubersalz in ungefähr 500 Th. Wasser, oder die gesättigte Gypslösung, mit etwas Zucker, Gummi oder Glycyrrhizin, ½ bis 2 Jahr in verschlossnen Gefäſsen aufbewahrt, hält Hydrothion, Kohlensäure und Essigsäure, erstere 2 theils frei, theils an Natron oder Kalk gebunden. Hieraus erklärt sich das Vorkommen der Essigsäure in mehreren Mineralwassern. Besonders schnell zersetzend wirkt Wasser, welches ½ Jahr mit Buchenholz in Berührung stand. A. VOGEL (*Kastn. Arch.* 15, 306). — Ein Strohhalm in einem mit Mineralwasser gefüllten Krug erzeugt Hydrothion bei Gegenwart von Luft (welche wohl die Zersetzung des Strohs einleitet), aber nicht bei völligem Ausschluss derselben. Da viele Mineralwasser schon etwas organische Materie gelöst enthalten, so bedarf es bei ihnen gar keines Zusatzes. KASTNER. So verhält sich das Gypswasser von Berka. DÖBEREINER (*Schw.* 8, 461). — Wasser von Passy, welches schwefelsauren Kalk und andere schwefelsaure Salze nebst organischer Materie hält, 1 Jahr in Krügen im Keller aufbewahrt, zeigte sich reich an Hydrothion, und alles darin enthalten gewesene kohlensaure Eisenoxydul hatte sich in ein schwarzes Pulver von gewässertem Einfach-Schwefeleisen (oder von Hydrothion-Eisenoxydul) verwandelt; zugleich fanden sich darin schleimige Flocken einer stickstoffreichen organischen Materie. O. HENRY (*J. Pharm.* 13, 208). — Gyps aus der Umgegend von Paris erzeugt, weil er mit organischer Materie durchdrungen ist, in Flaschen mit Wasser hingestellt, Hydrothion. O. HENRY (*J. Pharm.* 22, 596). — Auch BISCHOF (*Schw.* 57, 30) bestätigt die Bildung von Hydrothion in aufbewahrten Mineralwassern bei Gegenwart organischer Materie. — Viele

Schwefelquellen verdanken ihren Gehalt an Hydrothion ohne Zweifel der in der Erde erfolgten Zersetzung schwefelsaurer Alkalien durch organische Materie. Auch die Veränderung der, Gyps und organische Materie enthaltenden, feuchten Porcellanmasse bei längerem Aufbewahren ist hieraus zu erklären. Da, wo sich in heifsen Gegenden, wie an der Westküste von Africa, das, mit organischer Materie beladene, Flusswasser dem, schwefelsaure Salze enthaltenden, Meerwasser beimischt, erfolgt, selbst bis auf 27 engl. Meilen von der Mündung ins Meer hinein, dieselbe Zersetzung. Das Wasser hält Hydrothion (in 1 Gallone 1 bis 6 C. Zoll), zerstört besonders rasch den Kupferbeschlag der Schiffe, und seine Ausdünstung veranlasst bösartige Fieber. Dasselbe Miasma entsteht, wo sich Seewaasser auf dem Lande mit süfsem Wasser mischt; das Hydrothion selbst ist das Miasma, und daher dient Chlor. Daniell (*Ann. Chim. Phys.* 78, 331). Dann müssten die Chemiker, so wie die an Schwefelquellen Verweilenden häufig von bösartigen Fiebern heimgesucht werden; aber die Gegenwart des Hydrothions könnte zur Ausbildung des Miasmas, welches ohne Zweifel etwas Organisches ist, beitragen. Gm. — Manche fixere Säuren, obgleich mit geringerer Affinität gegen die Salzbasen begabt, wie Phosphorsäure, Boraxsäure, Kieselsaure, bemächtigen sich in verschieden starker Glühhitze der Basis der schwefelsauren Salze und treiben die Schwefelsäure, theils unzersetzt, theils in schweflige Säure und Sauerstoffgas zersetzt, aus. — Salzsäure und Salpetersäure entziehen dem einfach schwefelsauren Ammoniak, Kali und Natron die Hälfte der Basis, unter Bildung von doppelt-schwefelsauren Alkalien (S. 122 u. 123). Dagegen krystallisiren schwefelsaure Bittererde, Alaunerde, Zinkoxyd, Eisenoxydul, Nickeloxyd und Quecksilberoxyd aus ihrer Lösung in wässriger Salzsäure unverändert, und salzsaures Gas, über trocknes schwefelsaures Kali, Natron, Bittererde, Alaunerde, Zinkoxyd, Bleioxyd oder Eisenoxydul geleitet, wirkt nicht ein; schwefelsaures Nickeloxyd und Quecksilberoxyd absorbirt ½ At. Salzsäure, welche beim Erhitzen entwickelt, und durch Wasser entzogen wird. Kane (*Ann. Pharm.* 19, 1). — Die normalen schwefelsauren Salze des Antimon-, Wismuth- und Quecksilber-Oxyds und des Quecksilberoxyduls zerfallen mit Wasser in verdünnte Säure und in zurückbleibendes basisches Salz. — Die mit Krystallwasser anschiefsenden Salze der Bittererde, des Mangan-, Eisen- und Kobalt-Oxyduls und des Zink-, Nickel- und Kupfer-Oxyds halten 1 At. Wasser, das salinische oder Constitutions-Wasser (S. 518), viel fester als die übrigen Atome und verlieren es erst bei 204°; dasselbe entwickelt sich bei niedriger Temperatur beim Hinzutreten eines schwefelsauren Salzes, welches mit dem ersten ein Doppelsalz zu bilden vermag. $ZnO,SO^3 + HO$ zerfällt mit KO,SO^3 in $ZnO,SO^3 + KO,SO^3$ und in Wasser, also vertritt das salinische Wasser gleichsam die Stelle eines Salzes.) Graham (*Phil. Mag. J.* 6, 329, auch *J. pr. Chem.* 6, 50; — *Ann. Pharm.* 29, 27). — Die 2- und 3-fach-schwefelsauren Salze sind alle in Wasser auflöslich, oder werden durch dasselbe in wässrige Schwefelsäure und einfach-saures Salz zersetzt. Die basischen sind nicht in Wasser, aber in verdünnter Salzsäure löslich. Die normalen lösen sich gröfstentheils in Wasser; jedoch das Kalk-

salz und Silbersalz schwierig, das Strontian-, Baryt- und Blei-Salz fast gar nicht; und Zusatz von Schwefelsäure oder Salpetersäure zum Wasser vermehrt nicht bedeutend ihre Löslichkeit. Dagegen ist das Baryt- und Strontian-Salz ziemlich reichlich in Vitriolöl löslich, daraus durch Wasser fällbar. — Alle auflösliche schwefelsaure Salze und die in Salzsäure gelösten basischen geben mit allen auflöslichen Barytsalzen einen weifsen, in verdünnter Salz- oder Salpetersäure unauflöslichen Niederschlag. Eine Lösung von schwefelsaurem Kali, welche auf 1 Th. Schwefelsäure 50000 Th. Wasser hält, gibt mit salpetersaurem Baryt eine schwache, mit salpetersaurem Bleioxyd eine sehr schwache Trübung; bei 100000 Th. Wasser mit ersterm Salz eine sehr schwache Trübung, mit letzterm 0; bei 200000 Th. Wasser mit salpetersaurem Baryt erst in 15 bis 20 Minuten eine sehr schwache Trübung; bei 400000 Th. Wasser 0. LASSAIGNE (*J. Chim. med.* 8, 522). — Kocht man die in Wasser und Salzsäure unlöslichen Salze mit kohlensaurem Natron, so fällt das mit Salzsäure übersättigte Filtrat ebenfalls die Barytsalze. — In Weingeist sind die meisten schwefelsauren Salze unlöslich.

g. Mit mehreren organischen Stoffen.

Schwefel und Wasserstoff.

A. *Hydrothionige Säure.* HS^5.

Wasserstoffschwefel, Wasserstoff-Supersulfür, Hydrure de soufre, Soufre hydrogéné.

Bildung. Unter folgenden Umständen bilden sich Lösungen, in denen man entweder hydrothionigsaures Alkali oder Fünffach-Schwefelmetall annehmen kann: 1. Man löst Fünffachschwefel-Kalium oder -Natrium in Wasser. ($KS^5 + HO = KO,HS^5$). — 2. Man digerirt wässriges Einfach-Schwefelalkalimetall, oder, was dasselbe ist, Hydrothion-Alkali, mit Schwefel, von welchem sich noch 4 At. auflösen ($KS + 4\,S = KS^5$; oder: $KO,HS + 4\,S = KO,HS^5$). — 3. Beim Aussetzen einer solchen Auflösung an die Luft. s. *Schwefelmetalle.* — 4. Beim Kochen des Schwefels mit einem wässrigen fixen Alkali, unter gleichzeitiger Bildung von unterschwefligsaurem Salz ($3\,CaO + 12\,S = 2\,CaS^5 + CaO,S^2O^2$; oder: $3\,CaO + 12\,S + 2\,HO = 2\,(CaO,HS^5) + CaO,S^2O^2$). — 5. Beim Verwesen schwefelhaltiger organischer Substanzen scheint sich bisweilen hydrothionigsaures Ammoniak zu erzeugen

Darstellung. 1. Man giefst die concentrirte wässrige Lösung von Fünffach-Schwefelkalium, durch Schmelzen von kohlensaurem Kali mit überschüssigem Schwefel erhalten, in kleinen Antheilen in ein laues Gemisch von Salzsäure und Wasser. BERZELIUS. ($KS^5 + HCl = KCl + HS^5$). — Zur Bereitung der Fünffach-Schwefelkaliumlösung erhitzt LIEBIG 2 Th. kohlensaures Kali mit 1 Th. Schwefel bis zum glühenden Fluss, löst die erkaltete Masse in Wasser, sättigt sie in der Siedhitze mit Schwefel und filtrirt.

— 2. Man kocht 1 Th. gebrannten und gelöschten Kalk mit 2 Th. Schwefel und 16 Th. Wasser, und giefst die erkaltete und filtrirte Lösung in überschüssige verdünnte Salzsäure. — THÉNARD kocht den Kalk mit überschüssigem Schwefel längere Zeit, und giefst das Filtrat langsam, unter Umrühren, in ein Gemisch von 1 Th. käuflicher Salzsäure und 2 Th. Wasser. — LIEBIG kocht 1 Th. Kalk mit 1 Th. Schwefel und 16 Th. Wasser, und giefst das Filtrat auf einmal in sein halbes Volum eines Gemisches von 2 Th. rauchender Salzsäure und 1 Th. Wasser. — Da die Salzsäure nicht blofs das Fünffach-Schwefelcalcium oder den hydrothionigsauren Kalk zersetzt, sondern zugleich den unterschwefligsauren Kalk und da die frei gewordene unterschweflige Säure allmälig in schweflige Säure und Schwefel zerfällt, so mischt sich letzterer der niederfallenden hydrothionigen Säure bei. Daher ist nach THÉNARD die zuerst niederfallende hydrothionige Säure flüssiger, als die sich später absetzende.

Bei beiden Weisen scheidet sich der Wasserstoffschwefel in feinen, die Flüssigkeit milchig trübenden Tropfen aus, die sich auf dem Boden zu einer öligen Flüssigkeit vereinigen. THÉNARD nimmt die Fällung in einem Trichter vor, dessen Schnabel mit einem Pfropf versehen ist, um die gefällte Säure ablassen zu können.

Eigenschaften. Gelbes durchsichtiges Oel, bei möglichst geringem Schwefelgehalt von der Consistenz eines flüchtigen, bei gröfserm von der eines fetten Oels, und in letzterm Fall von 1,769 spec. Gew. THÉNARD. — Riecht eigenthümlich, schwefelartig, widrig, reizt Nase und Augen. Schmeckt süfs und bitter und färbt Zunge und Speichel weifs. Einige Tropfen, auf die Haut des Arms gebracht, entfärben und verändern sie. THÉNARD. Entfärbt im Moment ihrer Fällung nach Weise 2 in die milchige Flüssigkeit gebrachtes Lackmuspapier. THÉNARD.

Berechnung.			Oder:		
5 S	80	98,76	4 S	64	79,01
H	1	1,24	HS	17	20,99
HS^5	81	100,00	HS^5	81	100,00

(H^2S^5 = 2 . 6,24 + 5 . 201,17 = 1018,33. BERZELIUS.)

Die Analyse gibt wegen überschüssig beigemengten Schwefels auf 1 At. Wasserstoff, statt 5 At. Schwefel 6 bis 8 At. THÉNARD.

Zersetzungen. 1. Die Säure, sich selbst überlassen, zerfällt in einigen Tagen in sich entwickelndes Hydrothiongas und in zurückbleibenden Schwefel, wobei sie immer steifer und trüber und zuletzt fest wird. — Die Zersetzung erfolgt rascher bei 60 und noch rascher bei 100°. THÉNARD. — Auch der in eine Glasröhre eingeschmolzene Wasserstoffschwefel zersetzt sich in 3 Wochen vollständig in durchsichtige Schwefelkrystalle und in farbloses tropfbares Hydrothion. KEMP (*Phil. Mag. J.* 7, 444, auch *Ann. Pharm.* 28, 170), LIEBIG. — Die Zersetzung in der zugeschmolznen Röhre erfolgt jedoch nur bei Gegenwart von etwas Wasser; ist daher dem Wasserstoffschwefel ein wenig Chlorcalcium zugefügt, so lässt er sich in der Röhre unzersetzt aufbewahren. BUNSEN (*Pogg.* 46, 103). — Säuren hindern die Zersetzung; unter wässriger Salzsäure bleibt der Wasserstoffschwefel in offnen Gefäfsen lange Zeit unverändert. Selbst beim Kochen mit einer wässrigen Säure erfolgt die Zersetzung langsam, und, nachdem das meiste Hydrothion entwichen

ist, reizen die Dämpfe Nase und Augen eigenthümlich. BERZELIUS. — Umgekehrt wird die Zersetzung durch folgende Körper beschleunigt: 1. Pulver von Kohle, Kieselerde, Braunstein, Kermes, Bleiglanz, Schwefelgold, Gold, Platin und andern Metallen, so wie von Zucker, Stärkmehl oder Faserstoff, welche sehr schwach wirken. THÉNARD. Diese Pulver, namentlich Kieselerde und Kermes, bewirken nur da, wo sie den Wasserstoffschwefel berühren, eine schwache Gasentwicklung, und, vorher befeuchtet, gar keine. LIEBIG. — 2. Gepulvertes oder in Wasser gelöstes Fünffach-Schwefelkalium veranlasst sehr heftige Hydrothiongasentwicklung und rasche Absonderung von Schwefel. THÉNARD. Die Auflösung der Schwefelleber in Weingeist bewirkt die Zersetzung ohne Entwicklung von Hydrothion. LIEBIG. — 3. Pulver von Kalihydrat, Baryt, Strontian, Kalk oder Bittererde, so wie wässriges Ammoniak oder Kali. (Dieses wird dadurch nach BERZELIUS's früherer Beobachtung zu Einfach-Schwefelkalium, oder Hydrothion-Kali.) Dieselben bilden vielleicht zuerst Schwefelmetall und dieses wirkt dann zersetzend. THÉNARD. Mit wenig Kalilauge entwickelt der Wasserstoffschwefel Hydrothiongas, mit überschüssiger verwandelt er sich sogleich in weichen schwammigen Schwefel, nur wenige Gasblasen liefernd. In überschüssigem wässrigen Ammoniak wird er sogleich unter Aufblähen und Knistern zu sprödem blasigen Schwefel; die Flüssigkeit hält Schwefelammonium mit mehr als 1 At. Schwefel. LIEBIG. — 4. Mit fein gepulvertem Chlorcalcium gemengt, bläht er sich heftig auf, und wird nach einiger Zeit fest; verwittertes Glaubersalz wirkt langsamer, krystallisirtes gar nicht. Einige der genannten Substanzen wirken wohl durch Wasserentziehung. LIEBIG. — 5. Wasser, mit Wasserstoffschwefel geschüttelt, nimmt etwas Hydrothion daraus auf und wird milchig. Aehnlich scheint der Weingeist zu wirken. Aether löst ihn zuerst auf, setzt aber bald weiſse Krystallnadeln von Schwefel ab, die beim Trocknen gelb werden. THÉNARD. — 2. Der Wasserstoffschwefel lässt sich durch das Kerzenlicht entzünden und verbrennt mit blauer Flamme. — 3. Silber- oder Gold-Oxyd erglüht in Berührung mit Wasserstoffschwefel unter Bildung von Wasser und Reduction des Metalls. THÉNARD. Das Silberoxyd wird hierbei zu Schwefelsilber. LIEBIG.

Verbindungen. Scheint nicht in Wasser löslich zu sein Mit einigen Salzbasen? *Hydrothionigsaure Salze*, s. *Schwefelmetalle.*

B. Hydrothionsäure. HS.

Schwefelwasserstoff, Hydrothion, Wasserstoff-Sulfid. Hydrogène sulfuré, Acide hydrosulfurique, Acide sulfhydrique, Sulfide hydrique, Hydrogenium sulphuratum; und in Gasform: *hydrothionsaures Gas, Hydrothiongas, Schwefelwasserstoffgas, Schwefelleberluft, hepatische Luft; Gas hydrogène sulfuré, Gas hydrogenium sulphuratum.* — Findet sich in den Schwefelwassern, im Meerwasser an dem Einflusse einiger Ströme (S. 630), in faulen Eiern und in Kloaken.

Bildung. 1. Wenn man Schwefel in Wasserstoffgas längere Zeit bis zum Verdampfen erhitzt, oder Wasserstoffgas durch geschmolzenen Schwefel leitet. Die Verbindung erfolgt sehr langsam und unvollkommen, so dass auch nach längerer Behandlung viel reines Wasserstoffgas übrig bleibt. Das Volum des Gases wird hierbei nicht geändert. SCHEELE, H. DAVY. — 2. Beim Zusammenbringen verschiedener Schwefelmetalle mit vielen verdünnten Säuren, wo sich die Metalle mit dem Sauerstoff des Wassers zu Metalloxyden verbinden, und so in der

Säure lösen, während der Wasserstoff des Wassers an den Schwefel tritt. ($FeS + HO + SO^3 = FeO,SO^3 + HS$). Bei Wasserstoffsäuren ist es einfacher anzunehmen, das Radical derselben trete an das Metall und ihr Wasserstoff an den Schwefel: ($FeS + HCl = FeCl + HS$). — 3. Beim Faulen oder Erhitzen schwefelhaltiger organischer Verbindungen für sich, oder beim Erhitzen anderer mit Schwefel. — Nimmt man die Existenz wasserstoffsaurer Metalloxyde an, so entsteht auch Hydrothion, in Verbindung mit Metalloxyd, bei der Auflösung von Einfach-Schwefelalkalimetallen in Wasser, und beim Mengen von Eisenfeile mit Schwefel und Wasser.

Darstellung. 1. *In Gasgestalt:* a. Man bringt in einer Gasentwicklungsflasche (*App.* 40) bei gewöhnlicher oder wenig erhöhter Temperatur mit ungefähr 8fach verdünntem Vitriolöl zusammen: Einfach-Schwefeleisen (liefert das Gas langsam und anhaltend, aber leicht mit Wasserstoffgas gemengt); — gewässertes Einfach-Schwefeleisen oder Hydrothion-Eisenoxydul (durch kurzes Erwärmen eines aus 1 Th. Schwefelblumen, 2 Th. Eisenfeile und etwas Wasser gemengten Breies bei abgehaltener Luft erzeugt, TOURTE, *Berl. Jahrb.* 18, 202, GAY-LUSSAC, *Ann. Chim. Phys.* 7, 314; liefert das Gas sehr rasch und schnell vorübergehend, leicht mit Wasserstoffgas verunreinigt; lässt sich nicht gut aufbewahren); — Schwefelcalcium (durch Glühen von 3 Th. Gyps mit 1 Th. Kohle im bedeckten Tiegel bereitet, liefert das Gas rasch, vortheilhaft, lässt sich nicht sehr lange aufbewahren); — Kalischwefelleber (alte Methode); — unreines Schwefelmangan (durch Glühen von 6 Th. schwefelsaurem Manganoxydul mit 1 Th. Kohle, BERTHIER, oder von 5 Th. geglühtem Braunstein mit 2 Th. Schwefel und 1 Th. Kohle bereitet; entwickelt das Gas sehr rasch; verdirbt bei längerm Aufbewahren; — Schwefel-Eisen-Natrium (durch Schmelzen von 2 Th. Schwefelkies mit 1 Th. trocknem kohlensauren Natron erhalten, BERTHIER). — b. Man erhitzt Dreifach-Schwefelantimon mit concentrirter Salzsäure (das Gas entwickelt sich nicht reichlich, ist aber frei von Wasserstoffgas). — c. Man erhitzt im Glaskolben ein Gemeng von gleichen Theilen Schwefel und Rindertalg. Man erhält unter geringem Aufschäumen reines Hydrothiongas; so oft man desselben bedürftig ist, erhitzt man den Kolben. REINSCH (*J. pr. Chem.* 13, 142).

Das Gas wird über warmem Wasser, oder Salzwasser, welches weniger absorbirt, oder Quecksilber aufgefangen.

2. *In tropfbarer* Gestalt: a. FARADAY's Methode (S. 254, unten). Das Schwefeleisen muss durch mehrmaliges Glühen mit Schwefel von allem unverbundenen Eisen befreit sein, sonst entwickelt dieses Wasserstoffgas, welches die Röhre zersprengt. NIEMANN (*Br. Arch.* 36, 189). — b. Man schmelzt in eine Röhre Wasserstoffschwefel ein, der sich allmälig in Schwefel und Hydrothion zersetzt. KEMP, LIEBIG, BUNSEN (S. 632).

Eigenschaften. 1. *In tropfbarer* Gestalt: Farblose klare Flüssigkeit, noch viel dünnflüssiger und minder adhäsiv, als Aether; spec. Gewicht ungefähr 0,9; lichtbrechende Kraft stärker, als die des Wassers. Gefriert nicht bei — 17,8°. FARADAY. Die dünnste tropfbare Flüssigkeit; bricht das Licht noch stärker, als schweflige Säure und Ammoniak.

Löst in der Wärme Schwefel, der beim Erkalten in durchsichtigen gelben Warzen anschiefst. NIEMANN.

2. *In Gasgestalt:* Spannung, spec. Gewicht und lichtbrechende Kraft des Gases (S. 232, 248 u. 99). Farblos. Riecht nach faulen Eiern, bringt, schon in geringerer Menge der Luft beigemengt, Ohnmachten und Asphyxie hervor, in reinerer Gestalt eingeathmet, stark narkotisch giftig. Unterhält nicht das Verbrennen; brennbar. Röthet Lackmustinctur; die Röthung verschwindet an der Luft.

			BERZELIUS.		THÉN. u.	THÉN.
Berechnung.			früher.	später.	GAY-LUSS.	früher.
S	16	94,1	93,8	94,176	93,855	70,857
H	1	5,9	6,2	5,824	6,145	29,143
HS	17	100,0	100,0	100,000	100,000	100,000

	Maafs	spec. Gew.		Maafs	spec. Gew.
Schwefeldampf	1	6,6556	=	1/6	1,1093
Wasserstoffgas	6	0,4158	=	1	0,0693
Hydrothiongas	6	7,0714	=	1	1,1786

(H^2S = 2 . 6,24 + 201,17 = 213,65. BERZELIUS.)

Zersetzungen. 1. Hydrothiongas, durch eine glühende Porcellanröhre geleitet, wird nnter Absatz von Schwefel zu reinem Wasserstoffgas. CLUZEL (*Ann. Chim.* 84, 166). — 2. Zwei Platindräthe, als Pole einer starken Volta'schen Säule in diesem Gase glühend erhalten, bringen dieselbe Wirkung hervor; desfsgleichen, doch viel langsamer, der elektrische Funken. Das Volum des Gases bleibt dabei unverändert. H. DAVY.

3. Das Schwefelwasserstoffgas verbrennt in Berührung mit Luft oder Sauerstoffgas unter ähnlichen Bedingungen, wie das Wasserstoffgas. Es ist schon durch Kohle oder Eisen im schwach rothglühenden Zustande entzündlich, H. DAVY. An der Luft brennt es mit blauer Flamme, unter Bildung von Wasser und schwefliger Säure und Absatz von Schwefel; mit Sauerstoffgas gemengt, mit Verpuffung. 1 Maafs Hydrothiongas wird mit ½ M. Sauerstoffgas gänzlich zu Wasser und Schwefel, weil ½ M. Sauerstoffgas gerade blofs hinreicht, um das 1 M. Wasserstoffgas in 1 M. Hydrothiongas in Wasser zu verwandeln; mit 1½ M. Sauerstoffgas gänzlich zu Wasser und 0,87 (eigentlich 1) M. schwefligsaurem Gas. DALTON. Hier verbindet sich 1 M. Sauerstoffgas mit 1/6 M. Schwefeldampf zu 1 M. schwefligsaurem Gas; von diesem wird aber ein Theil durch das gebildete Wasser verschluckt. — Verbindet man die Mündung des Kolbens, aus welchem sich Hydrothiongas entwickelt, mit der Mündung einer umgekehrten Flasche, deren Boden abgeschlagen ist, so dass sich in ihr ein Gemenge von Hydrothiongas und Luft bildet, so lässt sich dieses durch glühende Kohlen, brennenden Zunder, glühendes Eisen, Lava u. s. w., aber nicht durch glühendes Kupfer, Zink oder Glas entzünden. Die Verbrennung besteht in der Bildung eines dicken weifsen Nebels, der sich vom glühenden Körper aus durch das ganze Gasgemeng verbreitet. Hierbei erhält man

Wasser, schweflige Säure und Schwefel. Aehnliche, sich mehrere Fufs weit verbreitende Nebel geben die Fumarolen von *Agnano* vermöge ihres Gehaltes an Hydrothion beim Annähern brennenden Zunders. Piria (*Ann. Chim. Phys.* 74, 331). — Platinschwamm entzündet nicht das mit Sauerstoffgas gemengte Hydrothiongas; ist aber zugleich Wasserstoffgas vorhanden, so erglüht es in dem Knallgas und entzündet dann das Hydrothiongas. Döbereiner. Platinpapierasche oder Palladiumpapierasche muss ungefähr auf 100° erhitzt werden, um in einem Strom von Hydrothiongas zu erglühen, worauf sie bisweilen auch Entflammung bewirken; da sich hierbei Schwefel auf sie absetzt, so ist sie mit Salpetersäure zu reinigen, um sie wieder wirksam zu machen. Delarive u. Marcet. — Eine Platinthonkugel verdichtet langsam ein Gemenge von Hydrothiongas und Sauerstoffgas unter Bildung von Wasser und Absatz des Schwefels in die Platinkugel, wodurch sie allmälig unthätig wird. Sind gleiche Maafse Hydrothion-, Wasserstoff- und Sauerstoff-Gas gemengt, so veranlasst die Platinkugel in den ersten 24 Stunden blofs die Verbindung des Sauerstoffs mit dem Wasserstoff im Hydrothion, und dann erst mit dem freien Wasserstoff. Graham (*N. Quart. J.* 6, 354).

4. Sauerstoffhaltige Körper zersetzen das Hydrothion, vorzüglich durch Oxydation seines Wasserstoffs. a. 1 Maafs schwefligsaures Gas mit 2 M. Hydrothiongas im feuchten Zustande (sofern nach Cluzel im ganz trocknen keine Einwirkung erfolgt) gemengt, verdichtet sich zu einer gelben Substanz, die für ein Gemeng von Schwefel und von Wasser zu halten ist. (*Schema* 69). — Thomson (*Ann. Phil.* 12, 441) betrachtet diese Substanz als schwefligsaures Hydrothion. — b. Leitet man Hydrothiongas durch Vitriolöl, so erfolgt Bildung von Wasser, und zum Theil auch von schwefliger Säure und Absatz von Schwefel. Dies hat nach Döbereiner (*Schw.* 13, 481) blofs beim Nordhäuser Vitriolöl statt, nach A. Vogel (*J. pr. Chem.* 4, 232) auch bei rectificirtem Vitriolöl, und auch, wiewohl langsam, bei einem Gemisch desselben mit $\frac{1}{3}$ Wasser, aber nicht bei einem Gemisch von 1 Th. Vitriolöl mit 4 Th. Wasser; hier kann blofs Gegenwart von schwefliger Säure, arseniger Säure u. s. w. eine Trübung veranlassen. — c. Hydrothiongas entflammt sich in unterchlorigsaurem Gas, so wie mit concentrirter Salpetersäure; wässriges Hydrothion zersetzt sich mit Wasserstoffhyperoxyd in Wasser und Schwefel; — mit seleniger Säure in Wasser und Selenschwefel; — mit Iodsäure in Wasser, Schwefel und Iod; — mit iodsauren Alkalien in Wasser, Schwefel, Schwefelsäure und Iod; — mit Bromsäure in Wasser, Schwefel und Brom; — mit bromsauren Alkalien in Wasser, Schwefel, Schwefelsäure und Brom; — mit überschüssiger unterchloriger Säure in Wasser, Schwefelsäure, Chlor und Salzsäure; — mit Salpetersäure und einigen salpetersauren Salzen in Wasser, Schwefel, Schwefelsäure, Stickoxyd und Ammoniak; — mit chromsauren Alkalien, die mit Essigsäure versetzt sind, in Wasser, Schwefel und Chromoxyd, und in der Hitze auch in Schwefelsäure. s. diese Säuren. — d. In Berührung mit Hydrothion zersetzen sich viele schwere Metalloxyde bei gewöhnlicher Temperatur, oft selbst, wenn sie an Säuren gebunden sind, andre erst in der Hitze, in Wasser und Schwefelmetall. (*Schema* 41, 42, 43, 44). — Das in Säuren gelöste Eisenoxyd reducirt sie zu Eisen-

oxydul unter Bildung von Wasser und Fällung von Schwefel, und beim Erhitzen der Flüssigkeit zum Theil unter Bildung von etwas Schwefelsäure.

5. 1 At. Iod, Brom oder Chlor zersetzen das Hydrothiongas in Hydriod, Hydrobrom- oder Hydrochlor-Gas und in Schwefel; dieser kann bei einem Ueberschuss dieser Stoffe Iod-, Brom- oder Chlor-Schwefel bilden; ist zugleich Wasser vorhanden, so bildet überschüssiges Iod blofs in der Wärme etwas Schwefelsäure, H. Rose (*Pogg.* 47, 161), aber Chlor erzeugt sie reichlich. — Dreifach-Chlorphosphor erzeugt mit Hydrothion Salzsäure und Dreifach-Schwefelphosphor. Serullas.

6. Erhitztes Kalium oder Natrium absorbiren von 2 Maafsen Hydrothiongas sämmtlichen Schwefel und 1 Maafs Wasserstoffgas, während 1 Maafs Wasserstoffgas unverschluckt bleibt (K + 2 HS = KS, HS + H). Zinn, darin geschmolzen, wird zu Schwefelzinn und lässt reines Wasserstoffgas von unverändertem Volum. Gay-Lussac u. Thénard.

Verbindungen. a. Mit Wasser: — α. *Hydrothionhydrat.* 1. Hat sich der in eine Röhre eingeschmolzene, wohl etwas feuchte, Wasserstoffschwefel in Schwefel und tropfbares Hydrothion zersetst (S. 635), so bilden sich darin nach einiger Zeit kleine wasserhelle Krystalle, welche beim Oeffnen der Röhre sogleich zergehen, und unter starker Gasentwicklung verschwinden. — 2. Leitet man bei — 18° Hydrothiongas durch Weingeist, der nur so viel Wasser beigemischt hält, dass dieses bei — 18° nicht herausgefriert (oder durch wasserhaltende Essignaphtha), so entstehen eisartige, wie es scheint, oktaedrische, Krystalle. Diese verschwinden beim Herausnehmen des Gefäfses aus der Kältemischung unter lebhaftem Aufbrausen; in eine Röhre eingeschmolzen, verschwinden sie bei gewöhnlicher Temperatur, erscheinen aber bei jedesmaligem Erkälten bis — 18° wieder. Wöhler (*Ann. Pharm.* 33, 125).

β. *Wässrige Hydrothionsäure, Hydrothionwasser, Schwefelwasserstoffwasser.* — Das Wasser absorbirt nach Henry u. Dalton bei gewöhnlicher Temperatur 1, nach Th. Saussure bei 18° 2,5, nach Gay-Lussac u. Thénard bei 11° 3 Maafse des Gases. — Man leitet das zuerst durch Wasser (*App.* 43) gewaschene Gas in einem starken Strom abwechslungsweise durch die eine von 2 zur Hälfte mit Wasser gefüllten Flaschen, während man die andre, mit dem Stöpsel verschlossene schüttelt, fährt so bis zur Sättigung fort, füllt dann die eine Flasche ganz mit der Flüssigkeit und hebt sie in umgekehrter Lage auf. — Farblose Flüssigkeit, nach faulen Eiern riechend, süfslich und fade schmeckend. Entwickelt beim Erhitzen alles Gas. Der Sauerstoff der

Luft, des Wasserstoffhyperoxyds, der schwefligen, selenigen, Iod-, Brom-, Untersalpeter- und Salpeter-Säure, dessgl. das Iod, Brom und Chlor bewirken Niederschlagung des Schwefels, indem sich der Wasserstoff mit dem Sauerstoff, Iod, Brom oder Chlor vereinigt. — Die Luft fällt den Schwefel langsam als Schwefelmilch: auch kann sie nach VAUQUELIN (*J. Pharm.* 11, 126) etwas Schwefelsäure erzeugen. Mit Wasserstoffhyperoxyd wird das Hydrothionwasser erst in 1/4 Stunde milchig. THÉNARD. Auch schweflige Säure fällt langsam Schwefel; selenige Säure fällt sogleich Selenschwefel. Ueberschüssiges Iod erzeugt blofs beim Erwärmen, Chlor auch bei gewöhnlicher Temperatur Schwefelsäure. Quecksilber, mit Hydrothionwasser geschüttelt, entzieht ihm selbst in Monaten nicht allen Schwefel. O. HENRY (*J. Pharm.* 9, 486). Ist dagegen die Flüssigkeit mit Luft und Metall zugleich in Berührung, so tritt der Schwefel schnell an dasselbe, während der Sauerstoff der Luft den Wasserstoff aufnimmt. — In Hydrothionwasser, 3/4 Jahr in einer lufthaltigen Flasche aufbewahrt, fand sich schwefelsaures Ammoniak erzeugt. HERZOG (*N. Br. Arch.* 3, 167).

b. Mit mehreren Salzbasen. *Hydrothionsaure Salze.* s. *Schwefelmetalle.*

c. Mit Schwefelkohlenstoff. — d. Mit Schwefelmetallen. — e. Mit Cyan, Schwefelblausäure, Weingeist, flüchtigen und fetten Oelen.

Schwefel und Kohlenstoff.

A. *Schwefelkohlenstoff.* CS^2.

Schwefelalkohol, Carbure de soufre, Percarbure de soufre, Soufre carburé liquide, Acide sulfocarbonique von COUERBE, fälschlich: *flüssiger Wasserstoffschwefel, Soufre hydrogéné liquide.*

Bildung. Beim Zusammentreffen des Schwefels mit dem Kohlenstoff in der Rothglühhitze, beim Erhitzen von Schwefelcyan und bei der Destillation von Wachs, Zucker, Harz und andern organischen Stoffen mit Schwefel. Aus einem Gemenge von Schwefel und Kohlenpulver verdampft der Schwefel, bevor die Kohle die zur Verbindung nöthige Temperatur erreicht hat. CLEMENT u. DESORMES.

Darstellung. 1. Man leitet Schwefeldampf durch glühende Kohle. — Die Holzkohle muss durch Ausglühen von Wasserstoff und Wasser möglichst befreit sein, weil diese die ersten Antheile des Schwefels in Hydrothion umwandeln. Sie wird in kleinen Stücken, oder als sehr grobes Pulver angewandt, weil feines Pulver den Durchgang der Dämpfe hindert. — a. Eine mit Kohle gefüllte Porcellanröhre ist am einen Ende mit einer Vorlage, am andern mit einer Glasröhre verbunden, welche mit Schwefelstangen gefüllt und mit einem Stöpsel, durch den ein Drath geht, verschlossen ist. Wenn die Porcellanröhre glüht, und die Kohle kein Gas mehr entwickelt, schiebt man mittelst des Drathes allmälig eine Schwefelstange nach der andern in die Porcellanröhre. CLEMENT u. DESORMES. — b. Eine 5 Fufs lange und 1½ Zoll weite gusseiserne Röhre (Brunnenteichel) ist von b bis c (*App.* 46) mit Kohle gefüllt, und mit Feuer umgeben; in ihr oberes Ende ist ein kurzes Eisenrohr a mit einem Gemenge von nassem Lehm mit wenig Eisenfeile, Schwefel und Salmiak eingekittet. Durch dieses schiebt man die Schwefelstangen in angemessnen Zwischenräumen mittelst eines Stabes in die Röhre b c, worauf man es mit einem Pfropf verschliefst. In das untere

Ende c ist ein ähnliches engeres Eisenrohr d gekittet, welches mit dem Vorstofs e, dann mit der tubulirten Vorlage f und endlich mittelst einer Schenkelröhre mit der wasserhaltenden, gut abgekühlten Woulfeschen Flasche g verbunden ist. Da ein Theil des Schwefels unverbunden hindurch geht, so muss der Hals des Vorstofses und der der Vorlage sehr weit sein, weil sie sich sonst durch den Schwefel verstopfen. Bei längerer Fortsetzung der Arbeit werden von Zeit zu Zeit frische Kohlen durch die Röhre a eingeschoben. In 1 Tag erhält man 2 und mehr ℔. Die Röhre hält sehr lange, bis sie zu Schwefeleisen zerfressen ist. Gm. — c. Man passt 2 Graphittiegel, deren jeder 30 Unzen fasst, durch Abschleifen gut auf einander, und kittet sie zusammen (*App.* 48). Dieses Gefäfs wird mit ½ C. Zoll grofsen Kohlenstücken gefüllt, und in einen gut ziehenden Windofen gesetzt. Durch den Boden des obern Tiegels geht eine mit Stöpsel versehene Glasröhre a beinahe bis zum Boden des untern Tiegels herab. Um von ihrem obern Theil, durch welchen der Schwefel eingetragen wird, die Hitze abzuhalten, dient die Eisenplatte k k. Oben zur Seite des obern Tiegels ist eine gekrümmte, 1 Zoll weite, irdene Röhre c eingekittet, welche die Dämpfe durch den 3 Fufs langen gläsernen Vorstofs d in die Woulfesche Flasche e leitet. Diese hält etwas Wasser, welches jedoch keinen Druck ausüben darf. Man schiebt alle[?] Minuten eine 1 Zoll lange Schwefelstange hinein und erhält in 2 Stunden 12 bis 14 Unzen Schwefelkohlenstoff. Brunner (*Pogg.* 17, 484). — d. Man kittet in den Tubulus einer irdnen beschlagnen Retorte b (*App.* 47) eine Porcellanröhre a, so dass sie 1½ Zoll vom Boden absteht, füllt die Retorte durch den Hals mit haselnussgrofsen Kohlenstücken, setzt sie etwas schief in den Windofen, so dass das Porcellanrohr etwas zur Seite steht, und bedeckt auf dieser Seite den Ofen mit einem Ziegel. Der Retortenhals ist mit einem gebogenen Vorstofs c und 2 Flaschen d, e verbunden. In einigen Stunden erhält man über 1 ℔ Schwefelkohlenstoff. Pleischl (*Zeitschr. Phys. v. W.* 3, 97). — e. Eine 10 Zoll weite, 24 Zoll hohe, beschlagne, cylindrische, irdne Flasche b (*App.* 49) ist mit Kohle von 1 C.Zoll Gröfse gefüllt, und steht unmittelbar auf dem Rost des Windofens, so dass zwischen Flasche und Ofen ein 5 Zoll weiter Feuerraum bleibt. Sie ist unten zur Seite mit einem schief aufwärts aus dem Ofen gehenden Rohr a versehen, durch welches der Schwefel eingetragen wird; auf ihrer obern Oeffnung ist ein irdner Helm c mit langem, 2 Zoll weiten Schnabel aufgekittet. Dieser führt die Dämpfe durch eine 4 Fufs lange und 4 Zoll weite Kühlröhre d aus Eisenblech in die Vorlage f aus Eisenblech. Dieselbe ist mit einem mit Eis gefüllten äufsern Cylinder e umgeben. Aus ihr fliefst der Schwefelkohlenstoff durch die im Boden angebrachte Röhre h ab, welche in eine ganz mit Wasser gefüllte Flasche taucht. Die obere Oeffnung g, die weit genug ist, um eine Hand hindurch zu lassen, bleibt immer offen, damit der Dampf nicht durch die Poren der Flasche entweiche. Man erhitzt die ersten 2 Stunden vorsichtig, und erhält dann die Flasche fortwährend in starkem Rothglühen. Alle Viertelstunden wird 1 bis 1½ ℔ Schwefel durch a eingetragen. Erst 1 St. nach dem ersten Eintragen des Schwefels fängt der Schwefelkohlenstoff an überzugehen, bald in einem anhaltenden Strom. In 12—14 Stunden erhält man mit 50 ℔ Schwefel 38 bis 40 ℔ Schwefelkohlenstoff; ein Theil desselben geht durch die Poren verloren. Schrötter (*Ann. Pharm.* 39, 297). Diese treffliche Methode verdiente mit einer Flasche und einem Helm aus Gusseisen versucht zu werden. — f. Man bringt an einer schmiedeisernen Quecksilberflasche oben zur Seite noch eine zweite Oeffnung an, in welche ein gekrümmtes Kupferrohr befestigt wird, durch welches die Dämpfe in eine mit Eis umgebene Woulfesche Flasche geleitet werden. Die mittlere Oeffnung der Flasche hält ein gerades Kupferrohr, durch welches der Schwefel eingetragen wird. Mulder (*J. Pharm.* 23, 22; auch *J. pr. Chem.* 13, 444). Da sich Schmiedeisen und Kupfer so leicht mit dem Schwefel vereinigen, so ist die Methode nicht empfehlenswerth. Wittstein (*Repert.* 66, 62) erhielt in 7 Stunden von 1½ ℔ Schwefel blofs einige

Unzen Schwefelkohlenstoff; die Flasche und die Röhren waren in Schwefelmetall verwandelt.

2. Man erhitzt in einer irdnen oder Porcellan-Retorte, die mit Vorstoſs und Vorlage versehen ist, Kohle mit solchen Schwefelmetallen, welche den Schwefel nicht zu fest gebunden enthalten. — 4 Th. Schwefelkies oder Kupferkies auf 1 Th. Kohle gepulvert und gemengt; auch mit Schwefelkies durchdrungenes bituminoses Holz. LAMPADIUS. — Dreifach-Schwefelantimon mit Kohle bedarf starker Hitze und liefert wenig. CLEMENT u. DESORMES. Aber 10 Th. desselben mit 1 Th. Schwefel und 3 Th. Kohle liefert neben $\frac{1}{7}$ Th. braunem Schwefelantimon, welches das Wasser der Vorlage bedeckt, ein braunes Destillat, welches bei der Rectification $1\frac{2}{5}$ Th. Schwefelkohlenstoff gibt. Der Rückstand in der Retorte kann mit frischem Schwefel und Kohle wiederholt benutzt werden. LAMPADIUS (*J. pr. Chem.* 4, 451).

Reinigung. Der nach Weise 1 und 2 erhaltene Schwefelkohlenstoff hält überschüssigen Schwefel gelöst, von welchem er durch die Destillation in einer Glasretorte auf dem Wasserbade befreit wird. Bei langsamer Destillation bildet der zurückbleibende Schwefel schöne Krystalle. — Zur Entziehung anhängenden Wassers dient Destillation über Chlorcalcium. Zur Entziehung von Hydrothion dient Schütteln mit Bleiweiſs.

Eigenschaften. Wasserhell, sehr flüssig, zeigt ein spec. Gewicht von 1,300 LAMPADIUS, von 1,272 BERZELIUS u. MARCET, von 1,263 CLUZEL, von 1,265 COUERBE. Von starker, lichtbrechender Kraft. Gefriert noch nicht bei — 52°. Siedet bei 40,5 bis 45,5° BERZELIUS u. MARCET, bei 45° COUERBE, bei 46,6° GAY-LUSSAC. Spannung, spec. Gewicht, lichtbrechende Kraft und Wärmegehalt des Dampfes (S. 233, 248, 99 u. 252). Bei dem Verdampfen an der Luft und besonders im luftleeren Raum findet schnelle Wärmeabsorption statt (S. 242). — Der Schwefelalkohol riecht unangenehm gewürzhaft und schmeckt kühlend und zugleich feurig scharf und gewürzhaft. — Er ist sehr brennbar, in Wasser nicht auflöslich.

		Berechnung.	BERTHOLL., THÉNARD u. VAUQ.	BERZEL. u. MARC.	COUERBE.		Maaſs	sp. G.
C	6	15,79	14,5	15,17	16,205	Kohlenstoffdampf	1	0,4160
2S	32	84,21	85,5	84,83	83,795	Schwefeldampf	2	2,2185
CS^2	38	100,00	100,0	100,00	100,000	Schwefelkohlst.d.	1	2,6345

($CS^2 = 76,44 + 2 . 201,17 = 478,78$. BERZELIUS.)

CLUZEL glaubte in 100 Schwefelkohlenstoff zu finden: 28,49 Kohlenstoff, 58,67 Schwefel, 6,98 Stickstoff und 5,86 Wasserstoff.

Zersetzungen. 1. Er entzündet sich schon bei 360°, BERZELIUS u. MARCET, schon unter 100°, LAMPADIUS (*J. pr. Chem.* 4, 391) an der Luft, und verbrennt mit blauer, nach VAUQUELIN u. ROBIQUET mit weiſser und purpurrother Flamme. In Sauerstoffgas verbrennt er mit einer Feuerentwicklung, die Platindrath zum Schmelzen bringt. BERZELIUS u. MARCET. Sein Dampf mit Sauerstoffgas gemengt, im Volta'schen Eudiometer durch den elektrischen Funken entzündet, ver-

pufft äufserst heftig, 1 Tropfen, in 6 C. Zoll Luft der Luftpistole verdunstet, gibt nach BÖTTGER (*J. pr. Chem.* 12, 368) bei der Entzündung einen starken Knall. Die Producte sind immer blofs kohlensaures und schwefligsaures Gas (*Schema* 26), auch, bei zu wenig Sauerstoffgas, Kohlenoxydgas, BERZELIUS u. MARCET (nach CLUZEL zugleich Wasser und Stickgas).

2. Kaltes Vitriolöl zersetzt den Schwefelkohlenstoff in Schwefel und Kohlenstoff, der die untere Schicht des Vitriolöls schwärzt. Die Dämpfe beider Körper, gleichzeitig durch ein glühendes Porcellanrohr geleitet, liefern Kohlenoxyd (keine Kohlensäure), schweflige Säure, Hydrothion und Schwefel. BRAULT u. POGGIALE (*J. Pharm.* 21, 137). — Der Dampf des Schwefelkohlenstoffs verpufft mit unterchlorigsaurem Gas zu Kohlensäure, Schwefelsäure, Chlorschwefel und Chlor; die wässrige unterchlorige Säure erzeugt Kohlensäure, Schwefelsäure, Salzsäure und Chlor. BALARD.

3. Leitet man seine Dämpfe über, in einer Glasröhre glühendes, Eisen-, Mangan- oder Zinn-Oxyd, so erhält man Schwefelmetall und kohlensaures und schwefligasures Gas, ohne Spur von Wasser. BERZELIUS u. MARCET ($3\,SnO^2 + 2\,CS^2 = 3\,SnS + 2\,CO^2 + SO^2$). — Leitet man die Dämpfe des Schwefelkohlenstoffs durch glühenden Baryt, Strontian oder Kalk, so bildet sich, beim Kalk unter Erglühen, ein Gemenge von 2 At. Schwefelmetall und von 1 At. kohlensaurem Metalloxyd. BERZELIUS. (*Schema* 59; $3\,BaO + CS^2 = 2\,BaS + BaO,CO^2$). Dagegen bildet der Schwefelkohlenstoffdampf mit gelinde glühendem kohlensauren Kali, unter Entwicklung von Kohlensäure, ein braunschwarzes geschmolzenes Gemenge von 1 At. Dreifach-Schwefelkalium und 1 At. Kohle. BERZELIUS. (*Schema* 62; $2\,(KO,CO^2) + 3\,CS^2 = 3\,CO^2 + 2\,KS^3 + 2\,C$; vielleicht sind die 2 C mit den 2 KS^3 anfangs verbunden, aber beim Auflösen in Wasser bleiben sie ungelöst zurück).

Die von BECQUEREL (S. 354) beschriebene Zersetzung des mit salpetersaurem Kupferoxyd bedeckten Schwefelkohlenstoffs ist nach WÖHLER (*Pogg.* 17, 482) dahin zu berichtigen, dass der schwarze Körper nicht Kohle, sondern Schwefelkupfer ist, von dem im Schwefelkohlenstoff überschüssig gelösten Schwefel herrührend, daher es auch ohne Hinzufügen von salpetersaurem Kupferoxyd entsteht; und dass das Kupfer rasch in dichtes, nicht krystallisches Schwefelkupfer verwandelt wird, wenn der Schwefelkohlenstoff blofs mit sehr verdünnter Salpetersäure bedeckt ist.

4. Erhitztes Kalium entzündet sich im Schwefelkohlenstoffdampf mit röthlicher Flamme, und überdeckt sich mit einer schwärzlichen Cruste. Die Substanz löst sich in Wasser, unter Abscheidung von Kohle, zu einer schwarzen, kohlenstoffhaltigen Füssigkeit auf. BERZELIUS. — 5. Ueber eine nicht hinreichende Menge rothglühenden Eisens oder Kupfers in Dampfgestalt geleitet, verwandelt sich der Schwefelkohlenstoff in eine rosenfarbige, scharf schmeckende, sehr

flüchtige Flüssigkeit. Dieselbe enthält vielleicht, neben unzersetztem Schwefelkohlenstoff, eine Verbindung von gleichen Atomen Kohlenstoff und Schwefel. Das Kupfer ist in Schwefelkupfer verwandelt, und nach CLUZEL, nicht nach BERTHOLLET, THÉNARD u. VAUQUELIN, mit einer kohligen Materie überzogen.

6. Längere Zeit unter Wasser in lufthaltigen Gefässen aufbewahrt, färbt er sich gelb, und oxydirt sich zum Theil zu Kohlensäure und zu Schwefelsäure. BERZELIUS. — Erhitzt man in einer zugeschmolzenen Glasröhre Wasser mit etwas Schwefelkohlenstoff immer stärker, so wird es erst milchig, dann klar, mit erst grünlicher, dann immer dunklerer, zuletzt fast schwarzer Färbung; der Schwefelkohlenstoff erhebt sich über das Wasser und verdampft dann. Beim Erkalten geht die grüne Farbe des Wassers in Gelblich über, und der Schwefelkohlenstoff senkt sich wieder unter dasselbe. Hält das Wasser chlorsaures Kali gelöst, so färbt es sich bei stärkerm Erhitzen mit Schwefelkohlenstoff citronengelb, braust auf, und setzt einen ölartigen Tropfen ab, der bei stärkerm Erhitzen unter Ausscheidung von geschmolzenem Schwefel verschwindet. Beim Erkalten zeigt sich der Schwefelkohlenstoff zerstört, und auch das chlorsaure Kali schiefst nicht mehr an. Beim Oeffnen der Röhre dringt Gas (kohlensaures?) mit starker Explosion aus, und das Wasser reagirt stark sauer. CAGNIARD DE LA TOUR (*Ann. Chim. Phys.* 23, 267).

7. In den wässrigen fixen Alkalien löst sich der Schwefelkohlenstoff allmälig auf, und bildet eine braune Lösung von kohlensaurem Alkali und von Schwefelkohlenstoff-Schwefelmetall ($3\,KO + 3\,CS^2 = KO,CO^2 + 2\,(KS,CS^2)$) oder von kohlensaurem und von hydrothiocarbonsaurem Alkali ($3\,KO + 3\,CS^2 + 2\,HO = KO,CO^2 + 2\,(KO + HCS^3)$). BERZELIUS.

8. Mit wässrigem Ammoniak längere Zeit hingestellt, liefert er eine dunkelbraunrothe Flüssigkeit, welche hydrothiocarbonsaures und schwefelblausaures, aber kein kohlensaures Ammoniak enthält. ZEISE (*Schw.* 41, 171). Wahrscheinlich so: ($4\,NH^3 + 4\,CS^2 = 2\,(NH^3,HCS^3) + NH^3,HC^2NS^2$)

9. Der Schwefelkohlenstoff löst sich sehr reichlich in, mit Ammoniakgas gesättigtem, Weingeist. Die Auflösung bleibt auch bei grofsem Ueberschuss des Schwefelkohlenstoffs alkalisch; sie wird, auch vor Luft geschützt, schnell gelb, dann braun und riecht dann nach Hydrothion. Nach 10 bis 30 Minuten setzt sie gelbe federförmige Krystalle von hydrothiocarbonsaurem Ammoniak ab; hierauf setzen sich glänzendere Krystalle von hydrothion-schwefelblausaurem Ammoniak ab, während sich die des hydrothiocarbonsauren Ammoniaks vermindern. Die übrige weingeistige Flüssigkeit hält ebenfalls noch sehr viel hydrothion-schwefelblausaures und hydrothionsaures Ammoniak gelöst, welches bei der Destillation und beim Aussetzen an die Luft in verdampfendes Hydrothion-Ammoniak, in herauskrystallisirenden Schwefel und in eine zurückbleibende Auflösung von schwefelblausaurem Ammoniak zerfällt. ZEISE. — Wahrscheinlich verwandeln sich zuerst 3 At. Ammoniak mit 3 At Schwefelkohlenstoff in At. hydrothiocarbonsaures und 1 At. hydrothion-schwefelblausaures Ammoniak ($3\,NH^3 + 3\,CS^2 = NH^3,HCS^3 + NH^3,HC^2NS^2,HS$).

Die spätere Abnahme des hydrothiocarbonsauren und Zunahme des hydrothion-schwefelblausauren Ammoniaks und Bildung von hydrothionsaurem Ammoniak ist vielleicht aus einer Zersetzung von 2 At. Hydrothiocarbonsäure und 1 At. Ammoniak in 3 At. Hydrothion und 1 At. Hydrothion-Schwefelblausäure zu erklären ($NH^3 + 2 HCS^3 = 3 HS + HC^2NS^2,HS$) ZEISE.

Die Bildung des xanthonsauren Kalis aus Schwefelkohlenstoff, Kali und Weingeist s. bei *Xanthonsäure.*

Verbindungen. a. Mit tropfbarer Kohlensäure, nach jedem Verhältnisse mischbar. THILORIER. — b. Mit Phosphor. — c. Mit Schwefel. — d. Mit Hydrothion. — e. Mit Iod. — f. Mit Brom. — g. Mit Chlorschwefel. — h. Mit Chlorstickstoff. — i. Mit Ammoniak. — k. Mit Metallen, wie Kupfer? — l. Mit Schwefelmetallen. (S. 656) — m. Mit Weingeist, Aether, flüchtigem und fettem Oel, Campher und Harzen.

B. *Schwefelhaltiger Schwefelkohlenstoff.* — Der Schwefelkohlenstoff lässt sich mit mehr Schwefel durch Auflösen vereinigen, wodurch er eine gelbliche Farbe erhält; bei der Destillation, bei seinem Verdunsten oder Verbrennen an der Luft bleibt dieser Ueberschuss des Schwefels zurück; auch krystallisirt er sehr schön aus einer bei höherer Temperatur bewirkten Auflösung. Beim Vermischen mit Aether, Weingeist oder heifsem wässrigen Kali fällt der Ueberschuss des Schwefels ebenfalls nieder; Blei- oder Silber-Amalgam, damit geschüttelt, nimmt diesen Ueberschuss unter Bildung von Schwefel-Blei oder -Silber auf. BERZELIUS.

C. *Schwefelhaltige Kohle.* — Die Kohle, welche zur Darstellung 1 des Schwefelkohlenstoffs gedient hat, hält etwas Schwefel so innig gebunden, dass er sich nicht durch Glühen entwickeln lässt, während man beim Verpuffen mit Salpeter schwefelsaures Kali erhält. CLEMENT u. DESORMES, BERZELIUS. Man erhält dieselbe Substanz, wenn man Schiefspulver erst mit Wasser auszieht, dann durch Hitze den Schwefel zu entfernen sucht. PROUST. Nach BERZELIUS als ein *Supercarburet des Schwefels* zu betrachten.

D. *Hydrothio-Carbonsäure.* HCS^3.

Rothsäure, Säure des rothwerdenden Salzes, ZEISE, *Kohlenschwefelwasserstoffsäure,* BERZELIUS.

Bildung. 1. S. 642, 7). — 2. Wässrige Hydrothionalkalien, oder Einfach-Schwefelalkalimetalle lösen den Schwefelkohlenstoff rasch zu einer braunen Flüssigkeit von hydrothiocarbonsaurem Alkali oder Schwefelkohlenstoff-Schwefelmetall auf. BERZELIUS.

Darstellung. Man bringt hydrothiocarbonsaures Ammoniak im getrockneten und zusammengepressten Zustande zu, nur wenig verdünnter, Salzsäure, verdünnt diese dann schnell mit mehr Wasser, und giefst die über der sich niedersetzenden öligen Säure stehende wässrige Flüssigkeit ab.

Bei zu viel Salzsäure löst sich die ölige Materie wieder auf. Bei zu concentrirter Salzsäure entwickelt sich Hydrothion. ZEISE.

Eigenschaften. Rothbraune, durchsichtige ölartige Flüssigkeit; schwerer als Wasser; riecht nach Hydrothion und zugleich eigenthümlich. Gibt mit Bleisalzen rothe, mit Kupferoxydsalzen rothbraune, mit Quecksilberoxydsalzen gelbliche Niederschläge, welche sich in einigen Stunden schwärzen ZEISE.

	ZEISES	Berechnung.	Oder:		
H	1	1,82	CS^2	38	69,09
C	6	10,91	HS	17	30,91
3 S	48	87,27			
HCS^3	55	100,00	CS^2,HS	55	100,00

($CS^2 + HS = 478,78 + 213,65 = 692,43$. BERZELIUS.)

Verbindungen. a. Sie löst sich in wässriger Salz- oder Schwefel-Säure auf.

b. Mit den Salzbasen zu *hydrothiocarbonsauren Salzen.* s. *Schwefelmetalle* (S. 656).

Schwefel und Boron.

A. *Schwefelboron.* — Boron, in Schwefeldampf bis zum Glühen erhitzt, entzündet sich und verbrennt darin zu Schwefelboron, welches an den Wandungen des Gefäfses weifs und undurchsichtig erscheint, auf dem Boden aber, durch beigemengtes ungeschwefeltes Boron, grau. — Das Schwefelboron löst sich in Wasser mit Heftigkeit, unter Entwicklung von Hydrothion-Gas, auf, während das Wasser Boraxsäure gelöst enthält; beim Behandeln des grauen Schwefelborons mit Wasser fällt das beigemengt gewesene Boron zu Boden; hatte man das Boron gerade nur bis zur Entzündung in Schwefeldampf erhitzt, und hinterher keine stärkere Hitze angewendet, so hat sich ein Schwefelboron mit gröfserem Schwefelgehalt gebildet, welches beim Auflösen in Wasser den überschüssigen Schwefel als Schwefelmilch fallen lässt. BERZELIUS (*Pogg.* 2, 145). Schmelzt man Schwefel mit Boron, so erhält man blofs ein olivenfarbiges Gemenge, von welchem man nach BERZELIUS den Schwefel abdestilliren kann.

B. *Schwefelsaures Boron?* — Boron löst sich in erhitztem Vitriolöl unter schwachem Aufbrausen zu einer schwarzen Flüssigkeit auf, welche mit Kali einen schwarzen Niederschlag gibt. H. DAVY.

C. *Schwefelsaure Boraxsäure.* — Wasserfreie und krystallisirte Boraxsäure löst sich in Vitriolöl in grofser Menge auf, besonders bei erhöhter Temperatur. Farblose Verbindung von terpenthinartiger Consistenz, aus der Wasser die Boraxsäure zum Theil fällt. GM.

Schwefel und Phosphor.

A. *Schwefelphosphor.* — Beide Körper vereinigen sich in allen Verhältnissen, und zwar unter lebhafter Feuerentwicklung und Explosion. Kleine Mengen Phosphor und Schwefel, trocken in einer Glasröhre mit einander erhitzt, vereinigen sich unter einer Feuerentwicklung, welche die Verbindung in Dampf verwandelt und die Röhre mit Knall zersprengt. Beim Zusammenschmelzen unter Wasser erfolgt nach Pelletier ebenfalls bisweilen Explosion, besonders wenn man zu rasch erwärmt und beide Stoffe ungefähr gleichviel betragen.

1. Man fügt zu, unter Wasser schmelzendem, Phosphor nach und nach Schwefel, Pelletier; oder reibt sie unter warmem Wasser zusammen, Levol. — 2. Man schmelzt die beiden Stoffe unter kochendem 80procentigem Weingeist zusammen. R. Böttger. — 3. Man schmelzt sie unter weingeistigem Kali zusammen. R. Böttger. — 4. Unter erhitztem Steinöl. Die Vereinigung erfolgt auch bei grofsen Mengen ohne alle Explosion; das Steinöl wird nicht zersetzt, sondern löst nur ein wenig auf, während Terpenthinöl sich zersetzt und unerträglich stinkend wird. Dupré. — 5. Man erhitzt Phosphor unter einer Auflösung der Kalischwefelleber in Weingeist, schüttelt und stellt einige Tage hin. Oder am besten: Man sättigt eine Auflösung des Kalihydrats in Weingeist kochend mit Schwefelblumen, erhitzt in dem dunkelrothen Filtrat Phosphor bis zum Schmelzen, unter vorsichtigem Schütteln, stellt den offnen Kolben mehrere Tage ins Dunkle, unter öfterm Erwärmen und Schütteln, giefst nach dem Erkalten die Flüssigkeit ab, wäscht den flüssigen Schwefelphosphor im Dunkeln mehrmals mit Wasser, schüttelt ihn, wenn er noch nicht ganz klar ist, mit Aether, und bewahrt ihn im Dunkeln unter Aether. So erhält man den Schwefelphosphor als eine durchsichtige Flüssigkeit, während ihm bei den andern Methoden Schwefelkrystalle beigemengt sind. R. Böttger. — 6. Durch Zersetzung des Dreifach-Chlorphosphors mit Hydrothion erhält man blassgelben festen Dreifach-Schwefelphosphor ($3 HS + PCl^3 = 3 HCl + PS^3$). Serullas.

Trüber Schwefelphosphor lässt sich klar erhalten durch Schütteln mit wässrigem Ammoniak, Faraday, oder Pressen durch Gemsleder, Böck, Dupré.

Blassgelb, im festen Zustande trüb, zerreiblich, im flüssigen durchsichtig, ölig. Aus Gemischen mit überschüssigem Phosphor krystallisirt Phosphor, und aus solchen, in denen der Schwefel vorwaltet, dieser, Faraday, Mitscherlich, Böttger; nicht Schwefel, sondern Sechsfach-Schwefelphosphor, Dupré.

P^4S (8 Th. auf 1 Th.) erstarrt bei + 25°. — P^2S (4 Th. auf 1 Th.) erstarrt bei 15°. Pelletier.

PS (2 Th. auf 1 Th.) erstarrt bei + 10°, Pelletier, bei + 4°, Faraday; erstarrt erst, längere Zeit auf — 19°

erkältet; schmilzt dann erst bei + 5 bis 6°; spec. Gewicht 1,80, DUPRÉ.

7 Th. P auf 5 Th. S ist anfangs noch bei — 6,7° flüssig, setzt aber Krystalle von Schwefel ab, während bei + 4° erstarrendes PS bleibt. FARADAY.

PS^2 (1 Th. auf 1 Th.) erstarrt bei + 5°, PELLETIER, schmilzt bei 11,25°, BÖTTGER; bleibt bei — 4° flüssig, doch ist Sechsfach-Schwefelphosphor angeschossen. DUPRÉ.

PS^3 (2 Th. auf 3 Th.) bleibt bei — 4° flüssig, hält aber Krystalle von Sechsfach-Schwefelphosphor. DUPRÉ.

PS^4 (1 Th. auf 2 Th.) erstarrt bei + 12,5°, zerfällt jedoch dabei in einen krystallischen und in einen flüssigen Theil. PELLETIER.

PS^6 (1 Th. auf 3 Th.) erstarrt bei 37,5° zu einer zerreiblichen Masse. Schmilzt in kochendem Wasser, gesteht beim Erkalten zu einer durchsichtigen, citrongelben, krystallisch körnigen, ziemlich festen Masse, die, bei 15° gerieben, teigig wird. LEVOL. Schiefst aus PS^2 und noch schöner aus PS^3 bei langsamem Abkühlen in durchsichtigen blassgelben Krystallen an, mit öfters erneuertem Fliefspapier zu trocknen. Von 2,02 spec. Gew.; fängt bei 100° zu schmelzen an, und gesteht bei jedesmaligem Erkälten krystallisch. DUPRÉ.

Der unter Aether aufbewahrte Schwefelphosphor trübt sich schnell im Tages- und noch schneller im Sonnen-Lichte, und bedeckt sich mit einem weifsen Häutchen, welches aber beim Aufbewahren im Dunkeln wieder verschwindet; eine Röthung im Licht zeigt er weder unter Aether, noch unter Wasser, wie schon BÖCKMANN fand, noch unter Weingeist. BÖTTGER. — Der Schwefelphosphor raucht und leuchtet an der Luft, der aus gleichen Theilen bestehende nach HEINRICH noch bei — 1°. PS raucht weniger an der Luft entzündet sich aber leichter, als Phosphor; PS^6 raucht und leuchtet weniger und entflammt sich erst über 100°; beim raschen Verbrennen entsteht schweflige und Phosphor-Säure DUPRÉ. — Salpetersäure von 1,52 spec. Gew. entwickelt mit Schwefelphosphor unter heftigem Zischen salpetrigsaure Dämpfe und entzündet ihn in einigen Minuten; Salpetersäure von 1,2, so wie Vitriolöl oder Salzsäure, wirken bei gewöhnlicher Temperatur nicht merklich ein. BÖTTGER. Mit wässriger unterchloriger Säure liefert der Schwefelphosphor Schwefelsäure, Phosphorsäure, Salzsäure und Chlor. BALARD — Bei 14° auf Iod gespritzt, entzündet er sich augenblicklich mit grofser, ziemlich ruhiger Flamme. BÖTTGER. — Der Schwefelphosphor, unter Wasser aufbewahrt, bläht sich allmälig auf, entwickelt Hydrothiongas, wegen Gehalts an Schwefelphosphordampf im Dunkeln leuchtend, und theilt dem Wasser eine Säure des Phosphors mit. PELLETIER. Der Dreifach-Schwefelphosphor verschwindet unter Wasser

allmälig durch Bildung von Hydrothion und Phosphor-[phosphoriger] Säure. SERULLAS (*Ann. Chim. Phys.* 42, 33). Das Gemisch aus 1 Th. Phosphor und 3 Th. Schwefel (PS^6) wirkt nicht auf Wasser, aufser im Sonnenlicht, und noch schneller bei 80 bis 100°; das Wasser wird getrübt und hydrothionhaltig. Ein Theil des sich bildenden Hydrothions scheint, mit Schwefel zu Wasserstoffschwefel verbunden, dem Schwefelphosphor beigemischt zu bleiben, und ihn schmelzbarer zu machen. Hieraus erklärt sich die Abweichung in den Angaben über den Schmelzpunct, und aus der spätern Zersetzung des Wasserstoffschwefels erklärt sich das Aufblähen des Schwefelphosphors. Auch wird starrer Schwefelphosphor flüssig beim Zufügen von Wasserstoffschwefel, und er erweicht sich, wenn man zu ihm unter Wasser einen Strom von Hydrothiongas leitet; Ammoniak macht ihn sogleich wieder fest und färbt sich dabei gelb. LEVOL. — Schwefelkohlenstoff zieht aus gleichviel Schwefelphosphor vorzüglich den Phosphor aus, und scheidet den meisten Schwefel in Verbindung mit etwas Phosphor aus. — Kochende starke Kalilauge zieht aus der Verbindung den Schwefel aus, wasserhellen Phosphor lassend; dieser nimmt aber aus der Flüssigkeit bei längerm Zusammenstehen wieder Schwefel in sich. BÖTTGER. — Der Schwefelphosphor vereinigt sich leicht mit fetten Oelen zu leuchtenden Gemischen.

B. *Phosphorhaltiger Schwefelkohlenstoff.* — Der Schwefelkohlenstoff löst nach TROMMSDORFF schnell sein 8faches, nach BÖTTGER sein 20faches Gewicht an Phosphor auf, ohne fest zu werden. Dem Phosphor beigemengte weifse Phosphorsubstanz und Phosphoroxyd bleiben ungelöst. BÖTTGER. — Die Auflösung ist specifisch schwerer, als Schwefelkohlenstoff, und bricht das Licht stärker. Die mit Wasser bedeckte Lösung überzieht sich an der Sonne mit erst gelbem, dann rothem Phosphoroxyd, welches sich nach dem Entfernen mit dem Glasstabe so oft erneuert, bis die Lösung allen Phosphor verloren hat. BÖTTGER. Nach BÖCKMANN (*A. Tr.* 22, 2, 214) bewirkt die Sonne keine Röthung. Die Lösung entzündet sich bei um so niedrigerer Temperatur, je mehr sie Phosphor enthält, BÖTTGER; bei 27° und bei Zusatz von Iod oder Chlor, welche sich mit dem Phosphor unter Wärmeentwicklung verbinden, augenblicklich, BREWSTER. Der mit Sauerstoffgas gemengte Dampf verpufft bei Annäherung einer Flamme. Mit der Auflösung benetztes Papier entzündet sich nach einigen Minuten von selbst, LAMPADIUS (sofern der Phosphor nach dem Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs fein vertheilt zurückbleibt); dasselbe entzündet sich beim Eintauchen in Salpetersäure, BREWSTER. Die mit chlorsaurem Kali gemengte Lösung verpufft heftig beim Reiben und entzündet sich durch Vitriolöl. BREWSTER. Destillirt man

den Schwefelkohlenstoff bei abgehaltner Luft ab, so bleibt farbloser Phosphor. LAMPADIUS. Die Auflösung von 6 Th. Phosphor in 1 Th. Schwefelkohlenstoff setzt bei — 2.5° Krystalle ab. TROMMSDORFF. Weingeist schlägt den Phosphor nieder. BERZELIUS. — Mit 21 Th. Phosphor gerinnt 1 Th. Schwefelkohlenstoff zu einer Gänsfett-ähnlichen Masse, die sich selten auf Glas oder Metall, aber in einigen Secunden auf Fliefspapier entzündet. BÖTTGER. — vgl. LAMPADIUS (*A. Gehl.* 2, 195); TROMMSDORFF (*A. Tr.* 17, 1, 35); — BREWSTER (*Edinb. Phil. J.* 5, 222); auch *Schw.* 33, 121); BÖTTGER (*Schw.* 68, 138; auch *J. pr. Chem.* 12, 360).

C. *Schwefelsaurer Phosphorwasserstoff.* — Vitriolöl absorbirt das Phosphorwasserstoffgas anfangs ohne Zersetzung. BUFF. Die bei abgehaltener Luft aufbewahrte Flüssigkeit zersetzt sich schon in 24 Stunden unter Entwicklung von schwefliger Säure, Bildung von Phosphorsäure und Absatz eines gelben Pulvers von phosphorfreiem Schwefel. H. ROSE. Nach BUFF soll sie Phosphor absetzen. Die frisch bereitete Verbindung in Wasser getröpfelt, entwickelt sogleich schwer entzündliches Phosphorwasserstoffgas, auch, wenn zu ihrer Bereitung leicht entzündliches angewandt war; ein Theil des Gases bleibt von der wässrigen Flüssigkeit absorbirt. H. ROSE. Ammoniakgas, durch die frisch bereitete Verbindung geleitet, entwickelt eben so viel Phosphorwasserstoffgas, wie absorbirt worden war. BUFF (*Pogg.* 16, 366); H. ROSE (*Pogg.* 24, 139).

Wasserfreie Schwefelsäure zersetzt sich mit Phosphorwasserstoffgas sogleich, ohne eine Verbindung einzugehen. H. ROSE.

Fernere Verbindungen des Schwefels.

A. Mit Selen. — B. Mit Iod. — C. Mit Brom. — D. Mit Chlor. — E. Mit Fluor.

F. Mit Metallen. *Schwefelmetalle, Sulfures metalliques, Sulfurete* oder *Sulfobasen,* wenn sie elektropositiver, *Sulfide* oder *Sulfosäuren,* wenn sie elektronegativer sind. (Die Verbindung eines Alkalimetalls mit Schwefel heifst auch *Schwefelleber, Hepar sulphuris*).

Die Verbindung erfolgt vorzüglich nach folgenden Verhältnissen: 1 At. Metall auf 1, 2, 3, 4 oder 5 At. Schwefel, und 2 At. Metall auf 1 oder 3 At. Schwefel.

Bildung und Darstellung der wasserfreien Schwefelmetalle. 1. Man bringt das Metall mit Schwefel bei gewöhnlicher oder höherer Temperatur zusammen. Fein vertheiltes Kupfer, ZIMMERMANN, und Natrium, WINKELBLECH, verbinden sich beim Zusammenreiben schon bei gewöhnlicher Temperatur mit dem Schwefel. Mehrere Metalle, wie Mangan, Zinn, Blei, Nickel, verbinden sich mit ihm bei dessen Siedpunct und verbrennen daher im Schwefeldampf; noch andre, wie Eisen, gehen erst in der Glühhitze die Verbindung ein. — Die Verbindung des Metalls mit dem Schwefel erfolgt meistens unter lebhafter Feuerentwicklung; der Schwefel vertritt,

dem Metall gegenüber, die Stelle des Sauerstoffs. — Erhitzt man Schwefel in einem Glaskolben, bis dieser mit Schwefeldampf gefüllt ist, so verbrennen hierin dünne Blättchen von Kupfer oder Silber, BERZELIUS, Stanniol- oder Blei-Blättchen und das hineinfallende Pulver von Mangan, Nickel oder Kupfer, WINKELBLECH, mit Lebhaftigkeit. Ein eiserner Clavierdrath verbrennt darin, wenn sich an seinem Ende ein Stück Kalium oder Natrium befindet, welches die Entzündung einleitet. WINKELBLECH (*Ann. Pharm.* 21, 34). Wirft man in einen am Schwanzstück glühenden Flintenlauf ein Stück Schwefel, und bläst dessen Dampf zum Zündloch hinaus, so verbrennt ein hineingehaltener Metalldrath, z. B. von Eisen, mit lebhaftem Lichte zu Schwefelmetall. HARE. Da die Temperutnr, bei welcher sich der Schwefel mit den meisten Metallen vereinigt, über seinem Siedpunct liegt, so verdampft der mit ihnen gemengte Schwefel gröfstentheils, bevor die Metalle hinreichend erhitzt sind. Um dennoch die Verbindung zu bewerkstelligen, bringt man entweder a. den Schwefel in den untern Theil des Tiegels, die Metallfeile, z. B. Eisenfeile, darüber, umgibt den bedeckten Tiegel in einem Windofen mit todten Kohlen, und legt glühende darüber, so dass die sich von oben nach unten verbreitende Hitze den Schwefel erst dann in Dampf verwandelt, der das Metall durchdringt, wenn dieses hinreichend heifs geworden ist; oder b. man bringt zu unterst wenig Schwefel, darüber das Gemenge von Metallfeile und Schwefel und verfährt eben so; oder c. man erhitzt das Metall in einer Röhre bis zum Glühen, und leitet die Dämpfe des Schwefels darüber; oder d. man erhitzt das Metall mit Schwefel in einem luftleeren verschlossenen Gefäfse; der Schwefel verwandelt sich in Dampf, und dieser wird von dem bis zum Glühen erhitzten Metall verschluckt. — 2. Durch Erhitzen eines Metalls in Hydrothiongas, wobei der Wasserstoff frei wird. — 3. Durch Glühen eines Metalloxyds mit Schwefel, wobei sich ein Theil des Schwefels mit dem Sauerstoff des Metalloxyds zu unterschwefliger, schwefliger oder Schwefel-Säure, und der andere mit dem Metall vereinigt. — Alle fixe Alkalien, rein, oder mit Kohlensäure vereinigt, welche dabei unverändert ausgetrieben wird, liefern beim Glühen mit Schwefel ein Gemisch von 3 At. Schwefelmetall und 1 At. schwefelsaurem Metalloxyd. $4 (KO,CO^2) + 16 S = 3 KS^5 + KO,SO^3 + 4 CO^2$; *Schema* 37). Beim gelinden Erhitzen von Kalihydrat mit Schwefel bildet sich unterschwefligsaures Kali mit Schwefelmetall. Die schweren Metalloxyde dagegen, mit Schwefel geglüht, entwickeln, wenn sie eine Zersetzung erleiden, schweflige Säure; entweder treten sie hierbei sämmtlichen Sauerstoff an den einen Theil des Schwefels ab, und verbinden sich mit dem andern zu Schwefelmetall (Kupferoxyd, arsenige Säure; $2 AsO^3 + 9 S = 2 AsS^3 + 3SO^2$; *Schema* 100, statt A^5 l. As); oder es bleibt ein Theil des Metalloxyds, meistens wohl die Hälfte, unzersetzt, und bildet mit dem Schwefelmetall eine eigne Verbindung (Manganoxydul). Manche Metalloxyde erleiden keine Veränderung durch Glühen mit Schwefel; erhitzt man sie dagegen mit einem Gemenge von kohlensaurem Kali und gleichviel Schwefel (woraus sich Fünffach-Schwefelkalium erzeugt) zuerst gelinde, dann, wenn die Kohlensäure ausgetrieben ist, im bedeckten Porcellantiegel ½ Stunde lang bis zum starken Rothglühen, so zieht Wasser aus der erkalteten Masse das Schwefelkalium, während das andere Schwefelmetall als ein glänzendes krystallisches Pulver unaufgelöst bleibt. Auf diese Weise gelang es BERZELIUS, die Verbindung des Ceriums, Chroms und Urans mit Schwefel darzustellen. Wahrscheinlich verwandelt sich hierbei ein Theil des Fünffach-Schwefelkaliums mit dem andern Metalloxyd in schwefelsaures Kali und in das andere Schwefelmetall. — 5. Man leitet über das glühende Metalloxyd die Dämpfe des Schwefelkohlenstoffs. — Hierbei bildet der Kohlenstoff mit dem Sauerstoff des Metalloxyds Kohlenoxyd oder Kohlensäure,

und der Schwefel tritt an das reducirte Metall ($TiO^2 + CS^2 = TiS^2 + CO^2$). — **5. Man zersetzt ein Metalloxyd durch Hydrothion.** — So viele Atome Sauerstoff das Metalloxyd hält, so viele Atome Schwefel treten an dessen Stelle. ($PbO + HS = PbS + HO$; *Schema* 41; — $Fe^2O^3 + 3\,HS = Fe^2S^3 + 3\,HO$; — $SnO^2 + 2\,HS = SnS^2 + 2\,HO$; *Schema* 42; — $AsO^3 + 3\,HS = AsS^3 + 3\,HO$; *Schema* 43; — $AsO^5 + 5\,HS = AsS^5 + 5\,HO$; *Schema* 44. — **a. Man leitet über das glühende Metalloxyd Hydrothiongas.** Das gebildete Schwefelmetall nimmt oft noch mehr Schwefel aus dem Hydrothion auf, unter Freimachung von Wasserstoff (Eisen); bisweilen absorbirt es noch unzersetztes Hydrothion (Kalium). — **b. Man leitet das Hydrothiongas zu den in Wasser vertheilten oder gelösten schweren Metalloxyden oder Metallsäuren. — c. Man leitet durch in Säuren gelöste schwere Metalloxyde oder Metallsäuren Hydrothiongas.** Dieses fällt, auch wenn eine, nur nicht zu concentrirte, stärkere Säure bedeutend vorwaltet, die Oxyde und Säuren des Molybdäns, Arsens, Antimons, Tellurs, Wismuths, Kadmiums, Zinns, Bleis, Kupfers, und der edlen Metalle. Der Niederschlag ist wasserfreies reines Schwefelmetall, und hält nur bei Quecksilberoxyd, wofern das Hydrothion nicht im Ueberschuss einwirkt, unzersetztes Quecksilberoxydsalz beigemischt. — Die Zersetzung zwischen Metalloxyd und Hydrothion erfolgt bei mehreren Metalloxyden schon bei gewöhnlicher Temperatur (Bleioxyd), indem man gasförmiges oder wässriges Hydrothion mit dem reinen oder dem in Säure gelösten Metalloxyde zusammenbringt; bei andern in höherer (Scheelsäure). Mit in Wasser gelösten Metalloxyden, wie Alkalien, erzeugt das Hydrothion Auflösungen, in denen man gewässertes Schwefelmetall oder Hydrothion-Metalloxyd annehmen kann; diese gehen durch Abdampfen bei abgehaltener Luft in trockne Schwefelmetalle über. — **6. Man lässt Wasserstoffgas oder Kohle in der Glühhitze auf unterschwefligsaure, schwefligsaure oder schwefelsaure Metalloxyde einwirken** (S. 613 u. 628). ($KO,SO^3 + 4\,H = KS + 4\,HO$; *Schema* 84; — $PbO,SO^3 + 2\,C = PbS + 2\,CO^2$). — **7. Durch doppelte Affinität; man fällt die Lösung eines schweren Metallsalzes durch die eines Schwefel-Alkalimetalls.** — Je nachdem das Schwefel-Alkalimetall 1, 2, 3, 3 oder 5 At. Schwefel hält, tritt eine verschiedene Atomzahl Schwefel an das schwere Metall, und da dieses nicht nach allen diesen Verhältnissen mit Schwefel vereinbar ist, so kann, neben Schwefelmetall, unverbundener Schwefel niederfallen. Eine Lösung von Einfach-Schwefelkalium z. B. fällt aus der Lösung eines Metalloxyds, welches 1 At. Sauerstoff auf 1 At. Metall enthält, Einfach-Schwefelmetall ($KS + PbO,NO^5 = PbS + KO,NO^5$, oder wenn man annimmt, das Einfach-Schwefelkalium sei in Wasser als Hydrothion-Kali gelöst: $KO,HS + PbO,NO^5 = PbS + KO,NO^5 + HO$; ferner: — $3\,KS + Fe^2O^3,3\,SO^3 + 3\,HO = Fe^2S^3,3\,HO + 3\,(KO,SO^3)$; oder $3\,(KO,HS) + Fe^2O^3,3\,SO^3 = Fe^2O^3,H^3S^3 + 3\,(KO,SO^3)$; der Niederschlag ist gewässertes Anderthalb-Schwefeleisen, oder Dreifach-Hydrothion-Eisenoxyd; — endlich: $KS^5 + HgCl = KCl + HgS + 4\,S$).

Die Schwefelmetalle sind fest und spröde (nur Schwefelkupfer und Schwefelsilber zeigt einige Ductibilität): meistens krystallisirbar; ihr spec. Gewicht ist häufig niedriger, als das durch Rechnung sich ergebende Mittel. Die leichten Schwefelmetalle sind blassgelb oder braun und ohne Metallglanz; die schweren sind verschieden, meist dunkel gefärbt, und zeigen theils Durchsichtigkeit ohne Metallglanz, *Blenden*, theils Undurchsichtigkeit mit Metallglanz,

Kiese, Glanze. Die Schwefelverbindungen der leichtflüssigen Metalle sind schwerer, die der strengflüssigen sind leichter schmelzbar, als das Metall. Meistens sind sie minder verdampfbar, als das reine Metall.

Zersetzungen der Schwefelmetalle. 1. Einige Metalle verlieren den Schwefel in höherer Temperatur (Gold), andre lassen ihn, selbst in der höchsten Hitze gar nicht (Zink), oder, wenn sie mehr als 1 At. Schwefel enthalten (Eisen, Zinn), nur zum Theil fahren. — 2. Trocknes Sauerstoffgas wirkt nicht auf die Schwefelmetalle bei der gewöhnlichen Temperatur; feuchtes verwandelt mehrere (Eisen) langsam in schwefelsaure Metalloxyde. In der Hitze der Luft oder dem Sauerstoff ausgesetzt, geben sie entweder schwefligsaures Gas und Metall (Silber); oder schwefligsaures Gas und Metalloxyd (Antimon, *Schema* 28, Wismuth, Zinn, auch Eisen, bei zu grofser Hitze); oder schwefelsaures Metalloxyd (Alkalimetalle, und, bei sehr schwacher Glühhitze, Eisen und Kupfer, *Schema* 30). In einer an beiden Enden offnen Glasröhre erhitzt, geben sie schweflige Säure, durch den Geruch und die Entfärbung eines hineingesteckten feuchten Fernambukpapiers erkennbar. Mit kohlensaurem Natron auf der Kohle geschmolzen, liefern sie eine Masse, welche beim Befeuchten Silber, auf das sie gelegt ist, schwärzt, und mit Säuren Hydrothion entwickelt. — 3. Salpetersäure, und noch leichter Salpetersalzsäure, zersetzt die meisten Schwefelmetalle in Metalloxyd, Schwefel und Schwefelsäure; rauchende Salpetersäure wirkt besonders heftig, zum Theil bis zur Feuerentwicklung. Auch unterchlorige Säure und ihre Salze erzeugen Metalloxyd und Schwefelsäure. — 4. Chlor erzeugt mit vielen Schwefelmetallen, zum Theil schon bei gewöhnlicher Temperatur, Chlorschwefel und Chlormetall. — 5. Wässrige Säuren, auch verdünnte Salpetersäure, zersetzen viele Schwefelmetalle in Hydrothiongas und Salz. Ist es eine Wasserstoffsäure, so hat man z. B. ($SbS^3 + 3\,HCl = SbCl^3 + 3\,HS$); ist es eine Sauerstoffsäure, so hat man z. B. ($CaS + SO^3 + HO = CaO, SO^3 + HS$). Warme concentrirte Salzsäure zersetzt auf diese Weise sogar das Dreifach-Schwefel-Antimon-, Anderthalb-Schwefelwismuth und Einfach-Schwefel-Kadmium, -Blei oder -Zinn. — Salzsaures Gas erzeugt mit den meisten Schwefelmetallen, zum Theil erst in der Hitze, Hydrothion und Chlormetall. — 6. Alkalien auf trocknem und auf nassem Wege zersetzen viele schwere Schwefelmetalle durch Bildung von Schwefelalkalimetall und schwerem Metalloxyd, die dann oft in neue Verbindungen treten. — 7. Wasserstoffgas zersetzt in der Glühhitze blofs das Schwefel-Antimon, -Wismuth, -Zinn, -Kupfer und- Silber in Hydrothion und Metall. H. Rose (*Pogg.* 4, 109). — 8. Kohle entzieht bei heftigem Glühen einigen Schwefelmetallen einen Theil ihres Schwefels, oder allen, Schwefelkohlenstoff erzeugend.

Die meisten schweren Schwefelmetalle bleiben im Wasser unverändert. Nur Schwefel-Molybdän, -Scheel und -Arsen

lösen sich im fein vertheilten Zustande ein wenig in Wasser, und werden daraus durch Säuren, selbst Hydrothion gefällt. BERZELIUS. — Leitet man Wasserdampf über stark glühende schwere Schwefelmetalle, so zerfallen sie oft in Hydrothion und Metalloxyd, welches sich dann oft noch mit dem übrigen Schwefelmetall in Metall und schweflige Säure zersetzt. REGNAULT. — Schwefelalumium und Schwefelsilicium zerfallen bei gewöhnlicher Temperatur mit Wasser in Hydrothiongas und Metalloxyd. Schwefel-Baryum, -Strontium und -Calcium zerfallen mit Wasser in Alkali, welches wegen seiner geringen Löslichkeit zuerst krystallisirt, und in gewässertes Hydrothion-Schwefelmetall, oder, was dasselbe ist, in zweifach-hydrothionsaures Alkali. Einfach-Schwefel-Kalium und -Natrium bilden unter starker Wärmeentwicklung mit wenig Wasser eine ölige oder eine krystallische Verbindung, in mehr Wasser löslich, und die Lösung ist entweder als gewässertes Einfach-Schwefelmetall oder als Einfach-Hydrothion-Alkali, oder vielleicht auch als ein Gemisch von freiem Alkali und Hydrothion-Schwefelmetall (oder Zweifach-Hydrothion-Alkali) zu betrachten. Fünffach-Schwefel-Kalium und -Natrium lösen sich in Wasser unter Kälteerzeugung zu Lösungen von gewässerten Fünffach-Schwefelmetallen, oder von hydrothionigen Alkalien.

Verbindungen der Schwefelmetalle mit Wasser, die auch als *Hydrothion-Salze, hydrothionsaure Salze* oder *Schwefelwasserstoff-Verbindungen, Hydrosulfates, Sulfhydrates,* betrachtet werden können.

a. Hydrothion-Salze der Alkalien, mit Inbegriff des Ammoniaks.

α. *Einfach-Hydrothion-Alkalien*, oder *gewässerte Einfach-Schwefelmetalle.*

Man erhält sie: 1. Durch Zusammenbringen der Einfach-Schwefelmetalle mit Wasser (KS + HO = KO, HS). — 2. Indem man Hydrothiongas durch die in Wasser gelöste oder vertheilte Basis leitet. Das Dasein von Einfach-Hydrothion-Baryt, -Strontian und -Kalk ist nach H. ROSE's Versuchen zweifelhaft. Sättigt man die Flüssigkeit mit Hydrothion, so werden von 1 At. Basis 2 At. Hydrothion aufgenommen, und man erhält nach der einen Ansicht ein Hydrothion-Schwefelmetall (KO + 2HS = KS,HS + HO), nach der andern Ansicht ein Zweifach-Hydrothion-Alkali, nämlich KO,2HS. Diese Verbindung wird durch Zufügen von eben so viel Basis, wie man angewandt hatte, in reines gewässertes Schwefelmetall oder in Einfach-Hydrothion-Salz übergeführt.

Die Hydrothion-Alkalien sind krystallisch oder ölig, farblos, in Wasser löslich, reagiren stark alkalisch, wirken ätzend, schmecken scharf und bitter, riechen, nach Hydrothion, sofern dieses durch die Kohlensäure der Luft langsam ausgetrieben wird. — In der Hitze verflüchtigt sich das Hydrothion-Ammoniak; die übrigen lassen entweder, bei abgehaltener Luft

abgedampft, Einfach-Schwefelmetall (Kali), oder sie entwickeln Hydrothion und lassen Alkali (Kalk). Ihre wässrige Lösung, mit Schwefel gekocht, nimmt noch 4 At. Schwefel auf, und wird zu einer Lösung von Fünffach-Schwefelmetall oder von hydrothionigem Alkali ($KS + 4S = KS^5$; oder: $KO,HS + 4S = KO,HS^5$). — An der Luft verwandeln sich die gelösten Verbindungen allmälig durch Oxydation zuerst, unter gelber Färbung, in Fünffach-Schwefelmetall oder hydrothioniges Alkali mit Ueberschuss von Alkali ($5KS + 4O = KS^5 + 4KO$; oder: $5(KO,HS) + 4O = KO,HS^5 + 4KO + 4HO$); dieses geht durch weitere Oxydation in unterschwefligsaures, dann in schwefligsaures und endlich in schwefelsaures Alkali über ($KS^5 + 4KO + 16O = 5(KO,SO^3)$). Das unterschwefligsaure Alkali bildet sich schnell beim Kochen der Lösung an der Luft, vorzüglich bei Gegenwart von kohlensaurem Alkali. Daher findet sich in eingekochten mineralischen Schwefelwassern unterschwefligsaures Alkali. FUCHS (*Kastn. Arch.* 7, 101), L. A. BUCHNER (*Repert.* 61, 19). — Lufthaltiges Wasser wirkt vermöge des absorbirten Sauerstoffes auf dieselbe Weise, jedoch in der Kälte langsam. Löst man Schwefelnatrium in lufthaltigem Wasser, und filtrirt nach ½ Stunde durch Bleizucker, so entwickelt die Flüssigkeit beim Kochen ein Gasgemenge, noch 26,6 Proc. Sauerstoffgas haltend; fällt man erst nach 4 Stunden, so hält das hierauf durch Kochen entwickelte Gasgemenge noch 6 Proc. Sauerstoffgas; hat das lufthaltige Wasser die Temperatur von 87,5°, und fällt man nach ½ Stunde, so hält das Gasgemenge blofs 4,8 Proc. Sauerstoffgas. ANGLADA (*Ann. Chim. Phys.* 20, 260). — Kleine Mengen von schwefliger Säure erzeugen unter Fällung von Schwefel ein Gemisch von unterschwefligsaurem und hydrothionigem Alkali; gröfsere Mengen blofs ersteres. — Braunstein wirkt vermöge seines Sauerstoffs ähnlich. — Wenig Chlor erzeugt Chlormetall und Fünffach-Schwefelmetall, oder salzsaures und hydrothioniges Alkali ($5KS + 4Cl = 4KCl + KS^5$, oder: $5(KO,HS) + 4Cl = 4(KO,HCl) + KO,HS^5$); überschüssiges Chlor erzeugt durch Zersetzung des Wassers, dessen Wasserstoff es aufnimmt, bei Kali und Natron Chlormetall und zweifach schwefelsaures Alkali ($2KS + 7HO + 8Cl = KO,2SO^3 + KCl + 7HCl$). — Säuren, wofern sie nicht durch Oxydation eine andre Zersetzung bewirken, auch die schwächsten, wie Kohlensäure, verwandeln, in geringer Menge zugefügt, die Einfach-Hydrothion-Alkalien in Zweifach-Hydrothion-Alkalien, und treiben bei gröfserer Menge aus diesen das Hydrothion völlig aus.

β. *Zweifach-Hydrothion-Alkalien* mit Inbegriff von Bittererde und Ammoniak, oder *gewässerte Hydrothion-Schwefelalkalimetalle. Sulfhydrate* von BERZELIUS, *Sulfhydrüre* von H. ROSE.

Man erhält sie: 1. Durch Zusammenbringen von Hydrothion-Schwefelmetall mit Wasser. — 2. Durch Sättigung der in Wasser gelösten oder vertheilten Basis mit Hydro-

thiongas (S. 652). — Sie sind farblos und gröfstentheils krystallisirbar. — Bei abgehaltener Luft abgedampft, verdampfen sie entweder (Ammoniak), oder sie lassen trockne Hydrothion-Schwefelmetalle (Kali, Natron, Lithon) (KO, 2 HS = KS,HS + HO) oder sie entwickeln Hydrothion und lassen Metalloxyd (erdige Alkalien und Bittererde). In Wasser gelöst, verwandeln sie sich beim Kochen mit Schwefel in wässrige Fünffach-Schwefelmetalle oder hydrothionige Alkalien, unter Entwicklung der Hälfte ihres Hydrothions. — Auch bei der Fällung mit einfach-schwefelsaurem Manganoxydul, Eisenoxydul oder Zinkoxyd entwickeln sie die Hälfte ihres Hydrothions. Hierdurch unterscheiden sie sich von den Einfach-Hydrothion-Alkalien, welche die genannten schwefelsauren Salze, wenn sie keine überschüssige Säure halten, fällen, ohne einen Geruch nach Hydrothion zu entwickeln. — Alle Säuren treiben aus ihnen das Hydrothion aus. — Zwischen Kohlensäure und Hydrothion findet reciproke Affinität statt (S. 122). Leitet man kohlensaures Gas durch Hydrothionalkali, so wird unter Bildung von zweifach kohlensaurem Alkali allmälig alles Hydrothion ausgetrieben. Aus Doppelt-Hydrothion-Kalk fällt Kohlensäure unter Hydrothion-Entwicklung zuerst einfach kohlensauren Kalk, der sich dann als 2fach saurer löst. L. A. Buchner. — Leitet man umgekehrt Hydrothiongas durch in Wasser gelöstes oder vertheiltes einfach oder 2fach kohlensaures Ammoniak, Kali, Natron, Baryt, Strontian, Kalk oder Bittererde, so entsteht zuerst Zweifach-Hydrothionalkali neben zweifach kohlensaurem, aber dieses verschwindet bei sehr langem Durchleiten völlig; doch bedarf es gröfserer Massen von Hydrothiongas, um ein kohlensaures Salz völlig zu zersetzen, als umgekehrt. In beiden Fällen ist ein grofser Ueberschuss der zersetzenden Sänre nöthig, denn die Adhäsion des einen Gases zum andern hat mitzuwirken. Bringt man eine wässrige Lösung von 1 At. Baryt oder Kalk mit einem Gemenge von 1 At. kohlensaurem und 1 At. Hydrothion-Gas zusammen, so fällt einfach kohlensaurer Baryt oder Kalk nieder, und das Wasser hält zweifach kohlensauren und Zweifach-Hydrothion-Baryt oder -Kalk gelöst. Je mehr das eine der beiden Gase vorwaltet, desto mehr entsteht von dessen Salz. — Hiernach ist anzunehmen, dass solche Schwefelwasser, welche ein kohlensaures Alkali mit überschüssiger Kohlensäure halten, nicht alles Hydrothion im freien Zustande, sondern einen kleinen Theil in Gestalt von Zweifach-Hydrothion-Alkali halten. Fuchs (*Kastn. Arch.* 7, 101); O. Henry (*J. Chim. med.* 1, 257 u. 320); Gay-Lussac (*Ann. Chim Phys.* 30, 291, auch *N. Tr.* 12, 2, 260); L. A. Buchner (*Repert.* 61, 19). — Vauquelin's (*J. Pharm.* 11, 124) und O. Henry's Angabe, dass zweifach kohlensaurer Kalk oder Baryt nicht durch Hydrothion zersetzt wird, ist durch L. A. Buchner widerlegt; die Zersetzung erfolgt allerdings sehr langsam.

b. *Hydrothionsalze der schweren Metalloxyde.*

Fällt man die Salze des Manganoxyduls, Zinkoxyds, Zinnoxyduls, Zinnoxyds, Eisenoxyduls, Eisenoxyds, Kobaltoxyduls oder Nickeloxyds durch wässriges Einfach- oder Zweifach-Hydrothion-Alkali, so fällt (im letztern Falle unter Hydrothionentwicklung) nicht wasserfreies Schwefelmetall nieder, sondern eine Verbindung, welche entweder als gewässertes Schwefelmetall oder als Hydrothion-Metalloxyd zu betrachten ist. (Bei Eisenoxydul FeS+HO oder FeO,HS; bei Eisenoxyd: $Fe^2S^3 + 3\,HO$ oder $Fe^2O^3 + 3\,HS$; bei Zinnoxydul: SnS + HO oder SnO,HS; bei Zinnoxyd: $SnS^2 + 2\,HO$ oder SnO^2+2HS).

— Die Niederschläge besitzen oft eine von der des wasserfreien Schwefelmetalls sehr verschiedene Farbe. MnS ist dunkelgrün, MnS + HO ist fleischroth. Sie sind geruch- und geschmacklos. — Bei abgehaltener Luft erhitzt, lassen sie unter Entwicklung von Wasser trocknes Schwefelmetall. — An der Luft bei gewöhnlicher Temperatur oxydiren sich mehrere, wie Eisen, theils zu einem Gemenge von Metalloxyd und Schwefel, theils zu schwefelsaurem Metalloxyd. Mit stärkeren Säuren entwickeln sie, das gewässerte Zweifachschwefelzinn ausgenommen, Hydrothion. — In Wasser sind sie unlöslich.

c. *Gewässerte Fünffach-Schwefelmetalle* oder *hydrothionige Salze, hydrothionigsaure Salze, Wasserstoffschwefel-Verbindungen, Sulfures hydrogénés, Hydrosulfures sulfurés, Hydrosulfates sulfurés.* — Ihre Bildung und Darstellung (S. 631). — Nur bei den Alkalien sind diese Verbindungen nachgewiesen; nur die Ammoniakverbindung ist krystallisch erhalten, die übrigen blofs in wässriger Lösung.

Rothbraune, oder bei gröfserer Verdünnung, pomeranzengelbe Flüssigkeiten von schwachem Geruch nach Hydrothion, ätzend alkalischem und bitterm Geschmack, alkalischer Reaction und ätzender Wirkung.

Die Lösung entfärbt sich an der Luft unter Bildung von unterschwefligsaurem Salz und Fällung von Schwefel ($KS^5 + 3O = KO, S^2O^2 + 3S$; oder $KO, HS^5 + 3O = KO, S^2O^2 + 3S + HO$); daher die Trübung durch lufthaltiges Wasser. Hält die Lösung jedoch freies Alkali, so fällt kein Schwefel nieder, und das zuerst gebildete unterschwefligsaure Salz geht in schwefligund zuletzt in schwefel-saures über. Gay-Lussac u. Welter. ($KS^5 + 4KO + 16O = 5(KO, SO^3)$.) Schweflige Säure und schwefligsaure Alkalien erzeugen unter Fällung von Schwefel unterschwefligsaures Salz. Aehnlich wirkt der Braunstein. Ueberschüssige Salpetersäure bemächtigt sich des Alkali's und oxydirt unter Abscheidung des Schwefels den Wasserstoff der hydrothionigen Säure. Andere Säuren, welche keinen Sauerstoff abtreten, wie Salzsäure oder Schwefelsäure, scheiden, wenn sie sogleich in grofsem Ueberschufs einwirken, die hydrothionige Säure als solche ab; fügt man sie umgekehrt nach und nach in kleinen Mengen zu der Lösung, so wirkt der noch unzersetzt gebliebene Theil des hydrothionigen Salzes auf den abgeschiedenen Wasserstoffschwefel augenblicklich zersetzend (S. 633), so dass Hydrothiongas entwickelt und 4 At. Schwefel gefällt werden. — Hydrothiongas, durch die Lösung geleitet, erzeugt unter Fällung von 4 At. Schwefel Zweifach-Hydrothion-Alkali. — Quecksilber, Silber und andere Metalle entziehen der Lösung 4 At. Schwefel, so dass wässriges Einfach-Schwefelmetall oder Einfach-Hydrothion-Alkali übrig bleibt.

Verbindungen der Schwefelmetalle mit Schwefelkohlenstoff. *Schwefelkohlenstoff-Schwefelmetalle*, *Sulfocarbonate* von BERZELIUS. Sie können bei Gegenwart von Wasser auch als *hydrothiocarbonsaure Salze* betrachtet werden. Die Verbindung des Kaliums z. B. ist KS,CS^2, oder K,CS^3; tritt hierzu 1 At. Wasser, so kann sich bilden $KO,CS^2,HS = KO,HCS^3$.

Darstellung. 1. Man bringt bei abgehaltener Luft wässrige Einfach-Schwefelalkalimetalle (einfach-hydrothionsaure Alkalien) mit Schwefelkohlenstoff bei 30° zusammen, der sich schnell, mit brauner Färbung, darin löst. BERZELIUS. Wässrige fixe Alkalien liefern mit Schwefelkohlenstoff dieselbe Verbindung, jedoch langsamer und mit kohlensaurem Alkali gemischt; und mit wässrigem Ammoniak erhält man ein Gemisch von hydrothiocarbonsaurem und schwefelblausaurem Ammoniak. ZEISE (S. 642). — In wässrigen Hydrothion-Schwefelmetallen und in wässrigen Fünffach-schwefelmetallen löst sich der Schwefelkohlenstoff nicht auf. BERZELIUS. — 2. Man bringt Hydrothiocarbonsäure mit reinem oder kohlensaurem Alkali zusammen. Die Kohlensäure wird ausgetrieben. — Durch Abdampfen einiger nach 1. oder 2. erhaltenen Lösungen unter 40° erhält man trockne Schwefelkohlenstoff-Schwefelmetalle. — 3. Man fällt schwere Metallsalze durch wässriges Hydrothiocarbon-Ammoniak oder Kali. Auch verwandelt sich Kupferoxyd mit wässrigem Hydrothiocarbon-Kalk in Schwefelkohlenstoff-Schwefelkupfer unter Abscheidung von Kalk.

Die trocknen Verbindungen sind rothgelb, braungelb, braun oder schwarz; die gewässerten sind gelb. Die löslichen schmecken zuerst kühlend, pfefferartig, dann hepatisch. BERZELIUS.

Bei abgehaltener Luft erhitzt, zerfällt die Kaliumverbindung in Dreifach-Schwefelmetall und Kohle ($KS,CS^3 = KS^3 + C$); die Verbindungen des Baryums, Natriums und Calciums und die der schweren Metalle entwickeln theils schon bei gewöhnlicher, theils bei höherer Temperatur Schwefelkohlenstoff und lassen Schwefelmetall ($PbS,CS^2 = PbS + CS^2$). Ist noch Wasser zugegen, so entstehen beim Erhitzen verschiedene Producte, wie Kohlensäure, schweflige Säure, Hydrothion und Schwefel. — Die Lösungen der Alkaliverbindungen zerfallen beim Kochen in kohlensaures Alkali und Hydrothiongas ($KS, CS^2 + 3HO = KO, CO^2 + 3HS$). — Die Verbindungen der Alkalien und einiger Erden lösen sich in Wasser. Diese Lösungen halten sich in concentrirtem Zustande an der Luft ziemlich gut; im verdünnten verwandeln sie sich rasch, unter Fällung von Schwefel, in kohlensaures Salz ($KS,CS^2+3O=KO,CO^2+3S$; oder $KO,HCS^3+3O=KO,CO^2+HO+3S$). Die concentrirte Lösung mit einer stärkern Säure gemischt, bildet eine gelbe Milch, aus welcher sich allmälig öliges Hydrothiocarbon niedersetzt. — Die nicht für sich in Wasser löslichen Verbindungen sind durch Vermittlung einer

Alkaliverbindung darin löslich. BERZELIUS. Die Auflösung der Alkali-Verbindungen fällt die Zinksalze gelbweifs, die Kadmiumsalze citrongelb, BERZELIUS, die Bleisalze roth, die Kupfersalze braun, die Quecksilberoxydsalze gelb (diese 2 Niederschläge schwärzen sich in einigen Stunden unter Freiwerden von Schwefelkohlenstoff und Bildung von Schwefelmetall), die verdünnten Silberlösungen gelb (was bald in braun und schwarz übergeht) und die concentrirten schwarz. ZEISE.

Verbindungen der Schwefelmetalle unter einander. *Metallische Schwefelsalze.*

Die Schwefelmetalle lassen sich in Bezug auf ihre Verbindung unter einander in basische, die Sulfobasen und in saure, die Sulfosäuren eintheilen. Ein Metall, welches mit einer bestimmten Atomzahl Sauerstoff eine Sauerstoffbasis bildet, erzeugt mit der gleichen Atomzahl Schwefel eine Sulfobasis; eben so entspricht die Zahl der Sauerstoffatome in einer Metallsäure der Zahl der Schwefelatome in der Sulfosäure. So sind KS, FeS, Fe^2S^3, Cu^2S, CuS u. s. w. Sulfobasen, wie KO, FeO, Fe^2O^3, Cu^2O, CuO Sauerstoffbasen sind; dessgleichen sind MoS^3, AsS^3, AsS^5, TeS^3, SnS^2 u. s. w. Sulfosäuren, wie MoO^3, AsO^3, AsO^5, TeO^3, SnO^2 Sauerstoffsäuren sind. Aber auch bei den Schwefelmetallen, wie bei den Sauerstoffverbindungen ist ein allmäliger Uebergang von den Basen zu den Säuren anzunehmen, und die in der Mitte stehenden Schwefelmetalle, z. B. Fe^2S^3, verhalten sich gegen basischere als Sulfosäuren, gegen saurere als Sulfobasen.

Darstellung der Schwefelsalze. 1. Man löst die Sulfosäure in wässrigen Schwefelalkalimetallen, z. B. AsS^5 in KS; die Verbindung erfolgt oft unter Wärmeentwicklung; statt eines Schwefelalkalimetalls dient auch Hydrothion-Schwefelalkalimetall, z. B. KS, HS, aber dann wird das Hydrothion unter Aufbrausen ausgetrieben. — 2. Man leitet durch die Lösung des, eine Metallsäure haltenden, sauerstoffsauren Salzes Hydrothiongas, oder erhitzt sie mit Doppelt-Hydrothion-Ammoniak bis zum Verjagen des Ueberschusses desselben und des freigemachten Ammoniaks. Durch das Hydrothion wird unter Wasserbildung das Metalloxyd in Sulfobasis und die Metallsäure in Sulfosäure verwandelt. ($3KO, AsO^5 + 8HS = 3KS, AsS^5 + 8HO$.) — 3. Man schmelzt ein kohlensaures Alkali mit einer Sulfosäure zusammen. Die Kohlensäure entweicht; ein Theil des Alkali's zersetzt sich mit einem Theil der Sulfosäure in Schwefelalkalimetall und in Metallsäure und es entsteht ein Gemisch aus Sauerstoffsalz und Schwefelsalz. — 4. Man sättigt ein wässriges ätzendes oder kohlensaures Alkali mit einer Sulfosäure. Der Vorgang ist hierbei derselbe. — 5. Man bringt eine Metallsäure mit wässrigem Hydrothion-Schwefelkalium zusammen. Da das Hydrothion zur völligen Umwandlung der Metallsäure in Schwefelmetall nicht hinreicht, so wird auch etwas Schwefelkalium zersetzt, so dass sich dem gebildeten Schwefelsalze ebenfalls metallsaures Kali beimischt. — 6. Die Schwefelsalze, in welchen die Verbindungen von Erdmetallen oder schweren Metallen

mit Schwefel die Schwefelbasis bilden, erhält man durch Fällung eines Erd- oder schweren Metall-Salzes durch ein Schwefelsalz des Kaliums oder eines andern Alkalimetalls.

Die meisten Schwefelsalze werden durch wässrige Sauerstoffsäuren und Wasserstoffsäuren zersetzt, indem die Schwefelbasis sich unter Hydrothion-Entwicklung in sauerstoffsaures Metalloxyd oder in Haloidsalz verwandelt und die Sulfosäure sich ausscheidet. ($3KS, AsS^5 + 3SO^3 + 3HO = 3(KO, SO^3) + AsS^5 + 3HS$; dessgl. $3KS, AsS^5 + 3HCl = 3KCl + AsS^5 + 3HS$.) Ist jedoch das Schwefelsalz nach 3. oder 4. bereitet, und noch mit dem gleichzeitig erzeugten Sauerstoffsalz gemischt, so fällen jene Sauerstoff- oder Wasserstoff-Säuren ebenfalls die Sulfosäure, aber sie entwickeln kein Hydrothion, weil die vorhandene metallische Sauerstoffsäure dadurch wieder zu Sulfosäure reducirt wird, und diese Zersetzungsweise hat das Ansehen, als sei die Sulfosäure als solche und nicht in Gestalt von Schwefelsalz und Sauerstoffsalz mit dem Alkali verbunden gewesen. Aber die Gegenwart eines sauerstoffsauren Salzes in solchen Lösungen lässt sich durch Digestion derselben mit Kupferoxydhydrat beweisen. Dieses zersetzt z. B. das Schwefelkalium in Kali und in unlösliches Schwefelsalz, in welchem das Schwefelkupfer die Basis ist, und das Filtrat hält die Metallsäure mit Kali. BERZELIUS.

Viele Schwefelsalze sind mit Wasser theils nach bestimmten Verhältnissen verbindbar, theils darin löslich. Solche Verbindungen lassen sich entweder als gewässerte Schwefelsalze oder als hydrothionsaure Doppelsalze betrachten. So ist SCHLIPPE's Salz im krystallisirten Zustande entweder $3NaS, SbS^5 + 18Aq$; oder $3(NaO, HS) + (SbO^5, H^5S^5) + 10Aq$. vgl. (S. 468, 2 u. 3).

Manche Schwefelmetalle verbinden sich auch mit Metalloxyden zu *Oxysulfureten*, so wie mit Iod- und Chlor-Metallen.

G. Ferner verbindet sich der Schwefel mit mehreren organischen Stoffen, wie Weingeist, Aether, flüchtigem Oel, Fett, Harz u. s. w. und ist ein Bestandtheil einiger organischen Verbindungen.

SIEBENTES CAPITEL.

SĔLĒN.

BERZELIUS. *Schw.* 23, 309 u. 430; 34, 79. — *Pogg.* 7, 242; 8, 423. MITSCHERLICH. Selensäure. *Pogg.* 9, 623.

Selenium, Selène, Selenium.

Geschichte. BERZELIUS entdeckte das Selen 1817 und untersuchte ausführlich seine meisten chemischen Verhältnisse; MITSCHERLICH entdeckte 1827 die Selensäure.

Vorkommen. Im Riolith, als Selen, mit veränderlichen Beimengungen von Selenschwefel, Selenkadmium und Seleneisen, DEL RIO (*Phil. Mag. J.* 8, 261, auch *Pogg.* 39, 526); als Selenschwefel, auf der Liparischen Insel Volcano, STROMEYER (*Pogg.* 2, 410); als Selenblei, ZINKEN u. H. ROSE (*Pogg.* 3, 271), KERSTEN; als Selenkupfer, BERZELIUS; als Selensilber, H. ROSE; als Selenquecksilber, DEL RIO und TIEMANN u. MARX (*Schw.* 54, 224); als Selen-Kupfer-Silber oder Eukairit, BERZELIUS; als Selen-Kupfer-Blei und Selen-Blei-Kupfer, H. ROSE, KERSTEN; als Selen-Kobalt-Blei, STROMEYER (*Pogg.* 2, 403); als Selen-Quecksilber-Blei, H. ROSE; als Selen-Schwefel-Quecksilber, H. ROSE (*Pogg.* 46, 315), KERSTEN (*Kastn. Arch.* 14, 127); als selenigsaures Bleioxyd, KERSTEN (*Pogg.* 46, 265). — Aufserdem, in sehr kleinen Mengen: Im Fahluner Schwefelkies (indem hieraus selenhaltiger Schwefel destillirt, und dieser zu Gripsholm zur Darstellung des englischen Vitriolöls gebraucht wird, bildet sich in dem Bleihause ein selenhaltiger Bodensatz), BERZELIUS; — im Schwefelkies von Kraslitz in Böhmen, BUCH u. WÖHLER (*Gilb.* 69, 264); aus diesem wird Eisenvitriol und daraus rauchendes Vitriolöl bereitet, welches beim Verdünnen des Vitriolöls mit Wasser Selen fallen läfst, L. GMELIN (*Gilb.* 65, 206); — im Schwefelkies von Luckawitz in Böhmen (dieser liefert einen Schwefel, der bei der Verwendung zu englischem Vitriolöl einen ähnlichen, nach LEWENAU [*Abhandl. über das Selen.* Wien 1823] 7,8 Proc. Selen liefernden, Selenschlamm im Bleihause absetzt, wie der Fahluner Schwefel), SCHRATTENBACH, SCHOLZ (*Schw.* 38, 231), PLEISCHL (*Schw.* 39, 348); — im Schwefelkies, aus welchem das Vitriolöl in Nordhausen und Bodenmais bereitet wird, BUCH (*N. Tr.* 3, 1, 435), MÜLLER (*Br. Arch.* 2, 235), H. v. MEYER (*Kastn. Arch.* 6, 332); — im Schwefelkies von Felsobanya, Rota und Kapnik, KERSTEN (*Kastn. Arch.* 14, 133); — im Kupferkies von Paris Mountain auf Anglesea und dem daraus bereiteten Vitriolöl, EDM. THOMSON (*Ann. Phil.* 18, 52); — im Kupferkies des Rammelsberges bei Goslar (der beim Verbrennen im Bleihause ebenfalls einen Selenschlamm liefert), SANDORFY u. OTTO (*Ann. Pharm.* 42, 345); — im schlackigen Kupferpecherz, KERSTEN; — in der Kupferblüthe von Rheinbreitenbach, nicht in der von andern Orten, KERSTEN (*Schw.* 47, 294, ferner *Pogg.* 46, 265); — im Uranpecherz von Johanngeorgenstadt und Schneeberg, KERSTEN (*Pogg.* 26, 492); — im Bleiglanz von Atwidaberg und Fahlun, BERZELIUS; — im Molybdänkies von Schlackenwalde, PLEISCHL; — in den Tellurerzen, BERZELIUS, SCHOLZ.

Darstellung. 1. Aus dem Selenschlamme der Gripsholmer Schwefelsäure-Fabrik. Dieser röthliche Bodensatz besteht aus Selen, Schwefel, Arsenik, Zink, Zinn, Blei, Eisen, Kupfer und Quecksilber. Man mengt ihn nach dem Trocknen mit Salpetersalzsäure zu einem Brei, den man gelinde erwärmt, und, wenn er hierbei Rettiggeruch entwickelt, mit mehr Salpetersalzsäure versetzt, fügt nach 48 Stunden, wo die rothe Farbe in die grünlichgelbe des unreinen Schwefels übergegangen und alles Selen gelöst ist, Wasser hinzu, fällt hierauf das Bleioxyd durch Schwefelsäure, filtrirt, wäscht lange aus, und leitet durch das dunkelgelbe, mit dem Waschwasser gemischte Filtrat Hydrothiongas, welches ein Gemeng von Selenschwefel und von Schwefel-Kupfer, -Quecksilber, -Zinn und -Arsenik fällt, während Eisen und Zink gelöst bleiben. Man behandelt den ausgewaschenen und ausgedrückten schmutziggelben Niederschlag mit concentrirter Salpetersalzsäure, bis das ungelöst blei-

bende die gelbe Farbe des Schwefels angenommen hat, decanthirt die Lösung, verjagt aus ihr durch Abdampfen die meiste überschüssige Säure, mischt den, aus seleniger Säure, schwefelsaurem Kupferoxyd, Chlorzinn, Chlor-Quecksilber und wenig Arseniksäure bestehenden, Rückstand mit kleinen Antheilen von Kalilauge, welche das Kupfer-, Zinn- und Quecksilber-Oxyd niederschlägt, dampft die filtrirte alkalische Flüssigkeit zur Trockne ab, glüht den Rückstand im Platintiegel, um noch eine Spur Quecksilber zu verjagen, pulvert den Rückstand rasch in einem warmen Mörser, mengt ihn mit einer wenigstens gleichen Menge von Salmiak, und erhitzt das feine Gemeng in einer Glasretorte allmälig, bis aller Salmiak verflüchtigt ist, oder auch stärker. Durch das entweichende Wasser und Ammoniak wird etwas Selen in die Vorlage übergerissen; aber das meiste sublimirt sich im obern Theil der Retorte. oder bleibt bei schwächerem Erhitzen der Salzmasse beigemengt. Man löst diese in Wasser, wäscht das Selen auf dem Filter gut aus, und destillirt es nach dem Trocknen in einer Glasretorte. BERZELIUS. Um die kleinen Mengen von Selen zu erhalten, welche in obigem ammoniakalischen Destillat und in der filtrirten Lösung der Salzmasse enthalten sind, verjagt man aus ersterem durch Verdunsten das Ammoniak, mischt sie mit letzterer und kocht sie unter mehrmaligem Zusatz von schwefliger Säure, welche das Selen niederschlägt. War das Quecksilber nicht vollständig geschieden, so wird es durch die schweflige Säure in Gesellschaft des Selens gefällt. War das Arsenik durch das Hydrothion nicht ganz beseitigt, so sublimirt es sich mit dem Selen beim Erhitzen der Masse mit dem Salmiak. BERZELIUS.

2. Aus dem Selenschlamme von Luckawitz. a. Man löst ihn in erhitzter Kalilauge, und setzt das Filtrat der Luft bei 22° aus. Es bildet sich unterschwefligsaures Kali und es fällt Selen nieder (11¼ Proc. des Schlammes betragend). Um den Rest des Selens (¼ Proc. betragend) aus der übrigen Flüssigkeit zu erhalten, kocht man sie mit einem Stück Schwefel. Eine Spur Schwefel bleibt dem Selen vielleicht beigemengt. Im Selenschlamme etwa enthaltene Selenmetalle lösen sich nicht in der Kalilauge. BERZELIUS (*Pogg.* 8, 423). — BRÜNNER (*Pogg.* 31, 19) destillirt den Selenschlamm zuvor in einer Glasretorte, wobei zuerst ein säuerliches Wasser, dann schmutziggelber, Kohlehaltender Selen-Schwefel übergeht, 12 Proc. betragend, und ein schwarzes Pulver bleibt. — *α*. Er trägt den destillirten Selenschwefel, grobgepulvert, in kochende, ziemlich starke Aetzlauge bis zu deren Sättigung, verdünnt die Lösung mit der 6fachen Wassermenge, filtrirt sie, falls sie hierbei Schwefel, oder bei längerem Stehen lockere Kohle absetzt, und bietet die Flüssigkeit in einer flachen Schale längere Zeit der Luft dar, so lange sich graphitähnliche Vegetationen bilden und in Schuppen niederfallen. Da diese Schuppen noch etwas Schwefel enthalten könnten, so löst er sie nochmals in Kalilauge und setzt die Lösung der Luft aus, oder er löst sie in Salpetersalzsäure, entfernt die überschüssige Säure durch Abdampfen, verdünnt mit Wasser und fällt das Selen durch Erwärmen mit schwefliger Säure. — Nach den graphitähnlichen Schuppen setzt die erste alkalische Flüssigkeit noch einen feuerrothen Selenschwefel in Schuppen und Pulver ab, 10 bis 12 Proc. Selen hal-

tend, die durch Auflösen in Kalilauge und Aussetzen an die Luft rein erhalten werden. Auch der später, in mehreren Wochen aus der ersten alkalischen Flüssigkeit niederfallende Schwefel hält noch Selen, welches auf dieselbe Weise geschieden wird. Zuletzt hält sie nur noch eine Spur Selen, durch Sättigung mit Salzsäure, Lösen des erhaltenen Niederschlages in Kalilauge und Aussetzen an die Luft zu gewinnen. — β. Der in der Retorte gebliebene schwarze pulvrige Rückstand, aus Quarzsand, Blei, Eisen, Kalk, Alaunerde, Kohle, Schwefel und einer Spur Selen bestehend, wird mit gleichviel Salpeter und der 3fachen Menge Kochsalz im Tiegel bis zur Zerstörung der schwarzen Farbe erhitzt und mit Wasser ausgezogen. Das Filtrat, mit Salzsäure bis zur Verjagung der Salpetersäure gekocht, dann mit schwefligsaurem Ammoniak digerirt, liefert noch Selen. — 100 Selenschlamm liefern durch α 6,1 und durch β 1,2, also zusammen 7,3 Selen. Das erhaltene Selen wird zuletzt destillirt. BRUNNER. — b. Man erhitzt den Selenschlamm in einer Tubulatretorte unter öfterem Nachgiefsen von Salpetersäure, destillirt endlich bis zur Trockne, zieht den Rückstand mit kochendem Wasser aus, und versetzt das abgedampfte Filtrat mit schwefligsaurem Ammoniak, welches die Fällung des Selens veranlasst. Dieses, erst mit kaltem, dann mit heifsem Wasser ausgewaschen, wird getrocknet und durch Destillation in einer Glasretorte völlig gereinigt. SCHOLZ. — Aehnlich ist die Methode von LEWENAU (*Schw.* 47, 306). Aber bei dieser und der von SCHOLZ können nach BERZELIUS mit dem Selen Metalle, wie Quecksilber, niederfallen. — c. Man bringt den getrockneten Selenschlamm in eine Porcellanröhre, und leitet, während man mit der Erhitzung nur so allmälig steigt, dass die Masse nicht zum Schmelzen kommt, getrocknetes Chlorgas darüber. Die entstandenen Dämpfe von Chlorselen und Chlorschwefel werden am anderen Ende in einem Wasser haltenden Gefäfse aufgefangen, und diese Flüssigkeit, vom niedergeschlagenen selenhaltigen Schwefel abfiltrirt, wird durch schwefligsaures Kali gefällt. Nach dieser, zuerst von H. ROSE bei der Analyse der Selenerze angewandten Methode, habe ich reines Selen erhalten. — d. Hält der Selenschlamm wenig Selen und viel Schwefel, so erhitzt MAGNUS (*Pogg.* 20, 165) sein Gemenge mit der 8fachen Braunsteinmenge in einer Glasretorte bis zum Glühen. Der Schwefel entweicht als schweflige Säure, das Selen sublimirt sich theils als solches, im Anfange mit etwas Schwefel gemengt, theils als selenige Säure; das schwefligsaure Gas wird durch Wasser geleitet, in welchem die mit fortgerissene selenige Säure reducirt wird. Das sublimirte Selen wird durch nochmalige Sublimation mit Braunstein, oder durch Auflösen in Kalilauge, und Aussetzen an die Luft, oder durch Auflösen in Salpetersalzsäure und Fällen mit schwefliger Säure von Schwefel befreit. — e. Auch kann man Selenschlamm oder selenhaltigen Schwefel mittelst des Aspirators verbrennen; während sich der Schwefel in schweflige Säure verwandelt, sublimirt sich das Selen, wenig Schwefel haltend, durch Auflösen in Kali zu reinigen. BRUNNER.

3. Aus Selenblei. a. Man befreit das gepulverte Erz durch Digestion mit verdünnter Salzsäure von beigemengtem

Kalk- und Eisen-Spath, mengt es nach dem Waschen und Trocknen innig mit gleichviel geglühtem Weinstein, und glüht es mäfsig 1 Stunde lang im irdenen Tiegel, mit grobem Kohlenpulver bedeckt. Man zerreibt die erkaltete Masse schnell in einer warmen Reibschale, bringt das Pulver in ein Filter, übergiefst es mit gut ausgekochtem kochenden Wasser, und wäscht es so lange, als sich das Wasser noch färbt; hierbei muss das Filter immer ganz mit Wasser gefüllt sein, damit das Selenkalium nicht mit der Luft in Berührung kommt. Das rothbraune Filtrat, in flachen Schalen der Luft ausgesetzt, bedeckt sich mit einer rothschwarzen Cruste von Selen, die man öfter zerstört, bis sie sich nicht wieder bildet, und bis die Flüssigkeit entfärbt ist. Man wäscht das niedergefallene Selen auf einem Filter, und befreit es durch Destillation von einer kleinen Menge beigemischtem Selenmetall. Die Spur Selen, die in der alkalischen Flüssigkeit gelöst bleibt, lässt sich durch Erwärmen mit Salzsäure und schwefliger Säure noch gewinnen. Aus dem auf dem ersten Filter gebliebenen Erzpulver lässt sich noch Silber gewinnen, welches 20 Proc. des Selenblei's beträgt. Wöhler (*Ann. Pharm.* 41, 122). — Um in Schwefel, Bleiglanz oder Schwefelkies Spuren von Selen zu finden, schmelzt man sie mit Pottasche, und setzt die filtrirte Lösung der Luft aus, welche das Selen niederschlägt. Wehrle (*Zeitschr. Phys. v. W.* 3, 317). — b. Man mengt das gepulverte, durch Digestion mit Salzsäure von den kohlensauren Salzen befreite natürliche Selenblei mit gleichviel salpetersaurem Natron, trägt das Gemenge nach und nach in einen glühenden Tiegel, kocht die geschmolzene Masse nach dem Erkalten mit Wasser aus, filtrirt vom Rückstande, welcher gar kein Selen mehr hält, ab, kocht die Lösung, welche selensaures, salpetersaures und salpetrigsaures Natron enthält, unter Zusatz von Salpetersäure, welche letzteres Salz zerstört, rasch ein, wobei sich Krystalle von wasserfreiem salpetersauren Natron absetzen, giefst die Flüssigkeit noch heifs davon ab, die dann beim Erkalten salpetersaures Natron anschiefsen lässt, kocht die davon abgegossene Flüssigkeit wieder ein, wo wieder selensaures Natron anschiefst, lässt die davon abgegossene Flüssigkeit wieder erkalten, wo sich salpetersaures Natron abscheidet u. s. f. bis die Flüssigkeit aufgearbeitet ist. Das erhaltene selensaure Natron, dem ein wenig schwefelsaures Natron beigemengt ist, erhitzt man nach dem Mengen mit Salmiak; beim Ausziehen der Masse mit Wasser bleibt reines Selen. Mitscherlich.

4. Aus Selenmetallen überhaupt. Man stellt aus ihnen wässrige Selensäure dar, sättigt dieselbe mit Kali, mengt den durch Abdampfen erhaltenen Rückstand mit gleichviel Salmiak, und sublimirt das Selen in einer Retorte. Berzelius.

5. Aus dem Kraslitzer Vitriolöl. Man verdünnt dasselbe mit der doppelten Menge Wasser, befreit den rothen Niederschlag durch Decanthiren und Auswaschen von der Schwefel-

säure, und destillirt daraus nach dem Trocknen das Selen ab. — Es entwickelt sich dabei etwas brenzliches Oel, und der schwarze Rückstand hält eine Bleiverbindung nebst Kohle. Gm. — Der rothe Niederschlag hält viel Gyps, von dem er durch wiederholtes Auskochen mit Wasser zu befreien ist. 100 Th. böhmisches Vitriolöl liefern bloſs 0,005 bis 0,007 Th. Selen. Joss (*Schw.* 69, 333).

Eigenschaften. Krystallisirt in 4seitigen Säulen. Aus, der Luft dargebotenem wässrigen Hydroselen-Ammoniak erhielt Berzelius quadratische Säulen, Fröbel (*Pogg.* 49, 590) rhombische Säulen mit abgestumpften Ecken und Seitenkanten, welche dem 2 u. 2gliedrigen Xsystem anzugehören schienen. Durch Sublimation des Selens, oder durch Abkühlen der gesättigten Lösung des Selens in Vitriolöl erhielt Frankenheim (*J. pr. Chem.* 16, 13) Säulen, welche schief rhombisch zu sein schienen; Pleischl (*Kastn. Arch.* 4, 343) erhielt durch Sublimation Spieſse, denen des Schwefels ähnlich; da jedoch Berzelius (*Pogg.* 7, 242) fand, daſs die von ihm durch Sublimation erhaltenen Krystalle Selenquecksilber waren, so vermuthet er etwas Aehnliches bei Pleischl's Krystallen. — Spec. Gewicht 4,3 bis 4,32. Spröde, wie Glas, nicht hart, leicht zu ritzen und zu pulvern. Nach raschem Erkalten der geschmolzenen Masse von metallglänzender, rothbrauner Oberfläche und muschligem, dunkel bleigrauen, glänzenden Bruche nach sehr langsamem Erkalten von körniger, bleigrauer Oberfläche und feinkörnigem, matten Bruche. Aus wässriger seleniger Säure durch verdünnte schweflige Säure bei groſser Verdünnung kalt im Tageslicht niedergeschlagen, bildet es ein goldgelbes Häutchen; in minder vertheiltem Zustande, aus einer nicht so verdünnten Lösung gefällt, erscheint es als scharlachrothes Pulver, welches sich beim Erwärmen der Flüssigkeit zu einem erst dunkelrothen, dann rothschwarzen dichtern Pulver vereinigt. Das nach dem Schmelzen erstarrte Selen liefert beim Zerreiben ein dunkelrothes Pulver, welches da, wo es unter dem Pistill zusammenbackt und Politur annimmt, grau und metallglänzend wird. In dünnen Lagen mit rubinrother Farbe durchscheinend. — Wird in der Wärme weich, bei 100° halb, bei wenig höherer Temperatur ganz flüssig; bleibt beim Erkalten lange weich, wie Siegellack bearbeitbar und in lange elastische durchsichtige Fäden ziehbar. Siedet unter der Glühhitze (etwas unter 700°, Mitscherlich; *Pogg.* 29, 229); die Farbe des Dampfes ist dunkler gelb, als die des Chlorgases, heller gelb als die des Schwefeldampfs; der Dampf riecht nicht nach Rettig, er verdichtet sich in engen Gefäſsen zu metallischglänzenden Tropfen, in weiten zu schlarlachrothen Blumen, an der Luft zu einem rothen Nebel. Das Selen leitet schlecht die Wärme, nicht die Elektricität, lässt sich dennoch durch Reiben nicht elektrisch machen. Berzelius. Nach Knox leitet das geschmolzene Selen den elektrischen Strom einer 60-paarigen Batterie. Nach Bonsdorff wird das Selen beim Reiben in sehr trockner Luft elektrisch.

Verbindungen des Selens.

Selen und Sauerstoff.

Das Selen zeigt geringere Affinität gegen den Sauerstoff, als der Schwefel; beim gelinden Erhitzen an der Luft verdampft es unverändert, und nur beim stärkeren, z. B. durch Berührung mit einer Flamme, verbrennt es, wenigstens zum Theil, an der Luft mit röthlichblauer, im Sauerstoffgase mit unten weifser, oben blaugrüner Flamme zu Oxyd und zu seleniger Säure. BERZELIUS.

A. Selenoxyd. SeO?

Bildet sich neben etwas seleniger Säure beim Verbrennen des Selens in Luft oder Sauerstoffgas; bildet sich nur in geringer Menge beim Erhitzen von Selen mit seleniger Säure, welche beide gröfstentheils unverändert sublimirt werden; in gröfserer beim Erhitzen des Schwefelselens mit Salpetersalzsäure, deren Gehalt an Salpetersäure zur Oxydation des Schwefelselens nicht hinreichend ist. Aus der zuerst erzeugten selenigen Säure scheidet der noch übrige Schwefel wieder Selen aus. — Man erhält das Selenoxydgas im mit Sauerstoffgas gemengten Zustande durch Verbrennen des Selens in einem mit Sauerstoffgas gefüllten Gefäfse, und Hinwegnehmen der zugleich gebildeten selenigen Säure durch Schütteln mit Wasser.

Farbloses Gas, von durchdringendem Rettiggeruch, so dafs 1/50 Gran Selen hinreicht, durch Verbrennen ein Zimmer mit dem Rettiggeruch zu füllen. Röthet nicht Lackmus.

Nur wenig von Wasser absorbirbar, dem es seinen Geruch, aber keinen Geschmack mittheilt; von wässrigen Alkalien nur in Verhältnifs ihres Gehalts an Wasser verschluckbar. Die wässrige Lösung wird nicht durch Hydrothion gefällt. BERZELIUS.

B. Selenige Säure. SeO^2.

Acide sélénieux; ehedem: *Selensäure.*

Bildung. 1. Beim Verbrennen des Selens in Luft oder Sauerstoffgas, neben dem Oxyd. — 2. Bei der Behandlung des Selens mit Salpetersäure oder Salpetersalzsäure oder mit Schwefelsäure und Braunstein; BERZELIUS. Auch beim Kochen von Vitriolöl mit Selen, GM. Kalte Salpetersäure wirkt fast gar nicht, erhitzte wirkt lebhaft ein; noch schneller die Salpetersalzsäure. BERZELIUS.

Darstellung. 1. Man erhitzt das Selen in einer Glaskugel bis zum Kochen, und leitet Sauerstoffgas darüber hinweg, wo Verbrennung erfolgt und die Säure sich sublimirt. — 2. Man löst das Selen in erwärmter Salpetersäure oder Salpetersalzsäure auf, und erhitzt die Flüssigkeit in einer Re-

torte, wo zuerst Salpeter- und Salz-Säure überdestilliren, und später die selenige Säure sich sublimirt. BERZELIUS.

Eigenschaften. Sublimirt sich in weifsen, oft 2 Zoll langen, 4seitigen Nadeln von einem besonderen Glanze, oder bei zu grofser Wärme des Ortes, wo sie sich anlegt, als eine dichte durchscheinende weifse Masse. — Bei gewöhnlichem Luftdruck nicht schmelzbar, aber etwas zusammenbackend; verdampft nahe unter dem Siedpuncte des Vitriolöls und bildet einen, wie Chlorgas gefärbten Dampf. — Schmeckt rein sauer, hinterher brennend; hat in Dampfgestalt einen stechendsauren Geruch. BERZELIUS.

	Berechnung.		BERZELIUS.
Se	40	71,43	71,21
2 O	16	28,57	28,79
SeO^2	56	100,00	100,00

	Maafs.	Spec. Gew.		Maafs.	Spec. Gew.
Selendampf?	1	16,6392	=	$\frac{1}{6}$	2,7732
Sauerstoffgas	6	6,6558	=	1	1,1093
Selenigsäuredampf	6	23,2950	=	1	3,8825

($SeO^2 = 494,58 + 200 = 694,58$. BERZELIUS.)

Zersetzungen. 1. Die mit Ammoniak verbundene selenige Säure tritt in der Hitze ihren Sauerstoff an Wasserstoff des Ammoniaks ab, so dass hierbei Stickstoff und Selen frei wird. BERZELIUS. ($3NH^3, 3SeO^2 = 6HO + NH^3 + 3Se + 2N$). Die Zersetzung ist jedoch nicht vollständig; es geht etwas Gas über, welches Hydroselen zu sein scheint, ein Theil der selenigen Säure bleibt unzersetzt, theils mit dem ammoniakalischen Wasser übergehend, theils im Rückstande bleibend. Hierauf beruht die Abscheidung des Selens aus selenigsaurem Kali durch Erhitzen desselben mit salzsaurem Ammoniak, wo sich durch doppelte Affinität anfangs selenigsaures Ammoniak erzeugt. — 2. Schweflige Säure, oder schwefligsaures Alkali unter allmäligem Zusatz von Salzsäure, fällt aus wässriger seleniger Säure in der Kälte und im Dunkeln sehr langsam, in der Wärme oder im Sonnenlichte rasch das Selen in rothen oder rothschwarzen Flocken. BERZELIUS. ($SeO^2 + 2SO^2 = Se + 2SO^3$). Erst bei halbstündigem Kochen ist die Fällung vollständig. Hält das Gemisch Salpetersäure, so erfolgt nicht eher vollständige Fällung des Selens, als wenn die Salpetersäure durch genug schweflige Säure zersetzt ist; daher es besser ist, eine solche Flüssigkeit zuvor durch Abdampfen mit Salzsäure von der Salpetersäure zu befreien, und dann erst mit der schwefligen Säure zu behandeln. BERZELIUS. — Unterschwefligsaures Ammoniak fällt in der Kälte nur eine Spur von schwefelhaltendem Selen, beim Kochen mehr, noch mehr bei Zusatz von Salzsäure. H. ROSE (*Pogg.* 33, 239). — 3. Die mit Salzsäure gemischte selenige Säure setzt auf Eisen oder Zink das Selen als eine dunkelkupferrothe Haut, und in rothen, braunen oder schwärzlichgrauen Flocken ab, je nach der Temperatur. — Auf Eisen setzt sich neben freiem Selen auch Seleneisen ab. — Aehnlich verhält sich die mit andern Säuren gemischte selenige Säure; ist es Schwefelsäure, so setzt sich das Selen auf Zink sehr langsam ab, und ist schwefelhaltig; hält die Flüssigkeit zugleich arsenige Säure, so wird das Selen äufserst langsam gefällt. BERZELIUS.

Alle Metalle von Zink bis zu Silber (also nicht Gold, Platin, Palladium) fällen das Selen aus der mit Schwefelsäure gemischten selenigen Säure; das Silber läuft darin gelb und braun an, indem es sich mit Selensilber bedeckt, und zeigt diese Erscheinung in Flüssigkeiten, welche blofs $\frac{1}{50000}$ bis $\frac{1}{20000}$ Selen enthalten. FISCHER (*Kastn. Arch.* 13, 228; *Pogg.* 10, 152). — 4. Mit Selen erhitzt, bleibt die selenige Säure gröfstentheils unverändert, sich nur einem geringen Theile nach in Selenoxyd verwandelnd. BERZELIUS. — 5. Ohne Zweifel tritt sie in der Hitze an Wasserstoff, Kohlenstoff, Boron, Phosphor und Schwefel, an organische Stoffe und an viele Metalle ihren Sauerstoff ab. — 6. Hydrothion zersetzt sich mit seleniger Säure in Selenschwefel und Wasser. BERZELIUS. ($SeO^2 + 2HS = SeS^2 + 2HO$). Die vollständige Zersetzung der selenigen Säure durch Hydrothion erfolgt so schwierig, wie die der Arsensäure. H. ROSE (*Pogg.* 42, 538). — Durch Kochen mit Salzsäure erleidet die selenige Säure keine Zersetzung. BERZELIUS.

Verbindungen. a. Mit Wasser:

α. *Hydrat der selenigen Säure.* — Krystallisirt aus der heifsen wässrigen Auflösung beim langsamen Erkalten in grofsen, der Länge nach gestreiften, dem Salpeter sehr ähnlichen Krystallen; beim raschen Erkalten in kleinen Körnern. Bildet sich auch beim Aussetzen der Krystalle der trocknen Säure an die Luft, welche durch Anziehen von Feuchtigkeit ihren Glanz verlieren, und, ohne feucht zu werden, zusammenkleben. — Das Hydrat entwickelt beim Erhitzen zuerst das Wasser; erst bei viel stärkerem sublimirt sich dann die trockne Säure. BERZELIUS.

β. *Wässrige selenige Säure.* — Die Säure löst sich sehr leicht in kaltem Wasser; in heifsem fast in jedem Verhältniss. BERZELIUS.

b. Mit den Salzbasen vereinigt sie sich zu den *selenigsauren Salzen, Sélénites.* Ihre Affinität zu den Salzbasen ist beträchtlich, jedoch scheint sie immer der Schwefelsäure, in den meisten Fällen auch der Salz- und Salpeter-Säure nachzustehen. Sie entzieht der Salzsäure das Bleioxyd, der Salpetersäure das Blei- und das Silber-Oxyd. — Es gibt 1-, 2- und 4-fach-saure, und sehr wenige basische selenigsaure Salze. Die einfach-selenigsauren Alkalien reagiren immer alkalisch, sie zeigen keinen der Säure eigenthümlichen, sondern einen rein salzigen Geschmack. Die 2-fach-selenigsauren Salze (die sich jedoch bei Blei-, Kupfer- und Silber-Oxyd und bei Quecksilberoxydul nicht hervorbringen lassen) reagiren sauer. Vereinigt man ein Alkali mit soviel seleniger Säure, dafs die Flüssigkeit sich gegen Pflanzenfarben neutral verhält, so liefert sie beim Abdampfen Krystalle von 2-fach selenigsaurem Alkali, und behält das einfach-saure mit alkalischer Reaction gelöst. Vierfach-selenigsaure Salze kommen nur bei den Alkalien vor. — In der Hitze lassen manche selenigsaure Metalloxyde alle Säure fahren, andere, wie das Bleisalz, einen Theil, andere gar keine.

Die selenigsauren Salze entwickeln beim Glühen mit Kohle, ohne Verpuffung, Kohlenoxyd- und kohlensaures Gas, und werden entweder unter Entwicklung von wenig Selendampf in Selenmetalle verwandelt, wie bei den fixen Alkalien und vielen schweren Metalloxyden, oder sie entwickeln alles Selen, und lassen Metalloxyd, wie bei den Erden. BERZELIUS. In der innern Löthrohrflamme auf Kohle mit Phosphorsalz oder kohlensaurem Natron geschmolzen, geben die selenigsauren Salze den Rettiggeruch. Die durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron erhaltene Masse färbt Silberblech bei Wasserzusatz auf dieselbe Weise, wie die mit schwefelsauren Salzen erhaltene Masse. H. ROSE. Die selenigsauren Salze, mit Salmiak in einer Glasröhre oder Retorte geglüht, liefern sublimirtes Selen. Ihre Auflösung in Wasser oder Salzsäure gibt mit schwefliger Säure in der Kälte einen rothen, in der Wärme einen grauen Niederschlag von Selen. Ihre Auflösung in Säuren setzt auf Zink erst kupferrothes, dann braunes und schwarzes Selen ab. Mit wässriger Salzsäure versetzt, geben sie mit Hydrothion in der Kälte einen gelben, in der Wärme einen gelbrothen Niederschlag von Selenschwefel. Leitet man durch die wässrige Lösung des selenigsauren Ammoniaks, Kali's oder Natrons Hydrothiongas, so entsteht derselbe rothgelbe Niederschlag, der aber schwarzbraun wird, weil das gebildete Einfach-Schwefelmetall (oder Einfach-Hydrothion-Alkali) den Schwefel daraus aufnimmt und sich in Fünffach-Schwefelmetall (hydrothioniges Alkali) verwandelt. Diese Verbindung wird bei längerem Durchleiten von Hydrothiongas, unter Fällung von fast selenfreiem Schwefel, in Hydrothion-Schwefelmetall (oder Zweifach-Hydrothion-Alkali) verwandelt. — Borax-, Phosphor- oder Schwefel-Säure treiben in der Hitze die selenige Säure aus ihren Salzen aus. Salzsäure ist ohne Wirkung. — Das einfach-selenigsaure Ammoniak, Kali und Natron ist in Wasser löslich, die übrigen einfach-sauren Salze sind schwer oder gar nicht löslich; die 2- und 4-fach sauren lösen sich leicht; aber alle lösen sich in Salpetersäure, nur das Blei- und Silber-Salz schwierig. BERZELIUS. Daher geben die in Wasser löslichen Salze mit Barytsalzen einen in Salz- oder Salpeter-Säure löslichen Niederschlag. H. ROSE.

c. Leicht in Weingeist löslich. BERZELIUS.

C. *Selensäure.* SeO^3.

Acide sélénique.

Bildung. 1. Beim Glühen von Selen, Selenmetallen, seleniger Säure oder selenigsauren Salzen mit salpetersaurem Kali oder Natron. — 2. Beim Durchleiten von Chlorgas durch mit Kali versetztes selenigsaures Kali. BERZELIUS. — 3. Beim Zusammenbringen von Selen oder seleniger Säure mit Wasser und überschüssigem Chlor, H. ROSE, oder unterchloriger Säure, BALARD.

Nicht für sich bekannt.

		Berechnung.		Mitscherlich.
Se		40	62,5	61,4
3 O		24	37,5	38,6
SeO^3		64	100,0	100,0

($SeO^3 = 494,58 + 3 . 100 = 794,58$. Berzelius.)

Verbindungen. a. Mit Wasser. *Wässrige Selensäure.* — 1. Man löst schwefelfreies Selen in überschüssiger Salpetersäure, sättigt die Lösung (welche Chlorbaryum nicht trüben darf, sonst enthält sie Schwefelsäure) mit kohlensaurem Natron, dampft das Gemisch zur Trockne ab, schmelzt das rückständige Gemenge von selenigsaurem und salpetersaurem Natron in einem Porcellantiegel bei schwacher Glühhitze, scheidet aus der Masse nach (S. 662, 3, b) das selensaure Natron vom salpetersauren, reinigt das selensaure Salz durch Umkrystallisiren, fällt dann seine wässrige Lösung durch salpetersaures Bleioxyd, zersetzt das gut ausgewaschene und in Wasser vertheilte selensaure Bleioxyd durch Hydrothion, filtrirt und dampft ab. — Sollte sich die Säure nicht völlig verflüchtigen lassen, so wäre dieses ein Beweis, dass sie, wegen nicht genügenden Auswaschens des selensauren Bleioxyds, noch Natronsalz beigemischt enthielte; man hätte sie dann mit Kupferoxyd zu sättigen, das selensaure Kupferoxyd durch Krystallisiren zu reinigen, und seine Auflösung in Wasser durch Hydrothion zu zersetzen. Hielte sie noch Schwefelsäure, so würde sie nach dem Kochen mit Salzsäure noch den salzsauren Baryt fällen. Etwa noch beigemischte Salpetersäure geht bei der Concentration durch Abdampfen hinweg. Mitscherlich. — Man kann auch ein Gemenge von 1 Th. Selen und 3 Th. Salpeter nach und nach in einen glühenden Tiegel tragen, worin es verpufft, den Rückstand in Wasser lösen, mit salpetersaurem Bleioxyd fällen u. s. w., oder in Wasser gelöstes selenigsaures Kali mit soviel Kali mischen, wie es enthält, mit Chlorgas sättigen, das erhaltene Gemisch von selensaurem Kali und Chlorkalium mit einer kochenden Lösung von Chlorblei fällen, den Niederschlag gut auswaschen u. s. w. Berzelius. — 2. Man leitet durch wässrige selenige Säure überschüssiges Chlor ($SeO^2 + Cl + HO = SeO^3 + HCl$); oder man leitet langsam und unter öfterm Umschütteln Chlor zu angefeuchtetem Selenpulver, bis sich dieses in Zweifach-Chlorselen verwandelt hat, verdünnt die Lösung mit viel Wasser, leitet noch mehr Chlor hindurch, und lässt den Ueberschuss desselben durch Aussetzen an die Luft verdunsten. So erhält man eine verdünnte Lösung von Selensäure und Salzsäure, die sich allerdings nicht abdampfen lässt, ohne dass wieder selenige Säure und Chlor entstehen. H. Rose (*Pogg.* 45, 337).

Die concentrirte wässrige Selensäure ist eine wasserhelle Flüssigkeit; ihr specifisches Gewicht beträgt, wenn das Abdampfen bis zu 165° fortgesetzt wird, 2,524; beim Abdampfen bis zu 267° : 2,600; beim Abdampfen bis zu 285°, wo sich in ihr bereits etwas selenige Säure gebildet hat, 2,625. Die bis zu 280° abgedampfte Säure hält 84,21 Säure auf 15,75 Wasser, also auf 1 At. Säure etwas mehr

als 1 At. Wasser. Die Zersetzbarkeit bei höherer Temperatur hindert die vollständige Erreichung dieses Punctes. MITSCHERLICH.

Ueber 285° erhitzt, zerfällt die Selensäure in Sauerstoffgas und selenige Säure. Sie zerfällt beim Kochen mit Salzsäure in Chlorgas und selenige Säure, und ihr Gemisch mit Salzsäure löst, gleich der Salpetersalzsäure, Gold und Platin. Die wässrige Selensäure löst in der Wärme Kupfer und Gold, nicht aber Platin, unter Bildung seleniger Säure, dagegen Zink und Eisen unter Entwicklung von Wasserstoffgas. Sie wird weder durch schweflige, noch durch Hydrothion-Säure zersetzt. — Die concentrirte Säure erhitzt sich mit Wasser so stark wie Vitriolöl, und zieht aus der Luft Feuchtigkeit an. MITSHERLICH.

b. Mit Salzbasen: *Selensaure Salze, Séléniates.* — Die Selensäure hat eine fast so grofse Affinität gegen die Salzbasen, wie die Schwefelsäure. Die selensauren Salze sind mit den schwefelsauren, chromsauren und mangansauren isomorph. Sie halten meistens die Glühhitze ohne Zersetzung aus. Auf glühenden Kohlen verpuffen sie, MITSCHERLICH, mit Selengeruch, meistens ein Selenmetall lassend, BERZELIUS. Vor dem Löthrohr mit Phosphorsalz oder kohlensaurem Natron zeigen die selensauren Salze dieselben Verhälnisse wie die selenigsauren. H. ROSE. Durch Wasserstoffgas werden die selensauren Salze bei viel schwächerer Glühhitze zu Selenmetall reducirt, als die schwefelsauren Salze zu Schwefelmetall. BERZELIUS. Beim Erhitzen mit Salmiak werden sie unter Abscheidung des Selens zersetzt. Beim Kochen mit Salzsäure liefern sie selenige Säure und Chlor (wodurch sie das Vermögen erhalten, Gold zu lösen und Indigtinctur zu entfärben), so dass sie jetzt durch schweflige Säure oder Hydrothion (welche Selen oder Schwefelselen abscheiden), und nicht mehr durch salzsauren Baryt fällbar sind. MITSCHERLICH. Die in Wasser unlöslichen Salze bedürfen eines längeren Kochens mit Salzsäure, bis sie auf diese Weise zersetzt sind. H. ROSE. Ihre Säure wird nicht durch schweflige und Hydrothion-Säure zersetzt. — Alle einfach selensaure Salze lösen sich in Wasser; nur das Baryt-, Strontian-, Kalk- und Blei-Salz lösen sich nicht oder schwer in Wasser und wässriger Salpetersäure. (Salzsäure kann allmälig lösend wirken durch Zersetzung des selensauren Salzes in selenigsaures.) Die gelösten Salze geben daher mit Barytsalzen einen in Säuren unlöslichen Niederschlag. MITSCHERLICH.

Selen und Wasserstoff.

Hydroselensäure. HSe.

Hydroselen, Selenwasserstoff, Wasserstoff-Selenid, Acide hydroselénique. Acide sélénhydrique, Sélénide hydrique, und als Gas: *Hydroselengas, Selenwasserstoffgas, Gas acide hydrosélénique* u. s. f.

Bildung. Bei Zersetzung eines Selenmetalls durch eine wässrige Säure. BERZELIUS. Nach PLEISCHL (*Kastn. Arch.* 4, 339) entwickelt sich auch bei der Sublimation von mit Wasser befeuchtetem Selen etwas Hydroselen.

Darstellung. Man übergiefst Selenkalium oder Seleneisen mit wässriger Salzsäure, und fängt das sich beim Erhitzen entwickelnde Gas über Quecksilber auf. BERZELIUS.

Eigenschaften. Farbloses Gas. Spec. Gew. (S. 248). Im Anfange riecht dasselbe dem Hydrothion ähnlich; hierauf folgt Trockenheit und eine stechende, zusammenziehende und schmerzhafte Empfindung in allen Theilen der Schleimhaut der Nase, die das Gas berührte; durch eine erbsengrofse Blase des Gases werden die Augen entzündet, der Geruch für mehrere Stunden aufgehoben, und häufig ein 14 Tage anhaltender Schnupfen oder trockner peinlicher Husten hervorgebracht.

	Berechnung.		BERZELIUS.		Maafs	spec. Gew.	M.	sp. Gew.
Se	40	97,56	97,56	Selendampf?	1	16,6392	1/6	2,7732
H	1	2,44	2,44	Wasserstoffgas	6	0,4158	1	0,0693
HSe	41	100,00	100,00	Hydroselengas	6	17,0550	1	2,8425

($H^2Se = 2 . 6,24 + 494,58 = 507,06$. BERZELIUS.)

Zersetzungen. 1. Hydroselengas, mit feuchten Körpern und Luft in Berührung, bildet Wasser und Selen, welches sie, wenn sie poros sind, wie Papier oder Holz, durch und durch roth färbt. BERZELIUS. — 2. 1 Maafs Hydroselengas liefert mit erhitztem Zinn Selen-Zinn und 1 M. Wasserstoffgas. Auch das über unreinem Quecksilber aufbewahrte Gas verwandelt sich in 8 Tagen in Wasserstoffgas, das Quecksilber kupferig überziehend. BINEAU (*Ann. Chim. Phys.* 67, 230; 68, 424).

Verbindungen. a. *Wässrige Hydroselensäure, Hydroselenwasser.* Das Wasser absorbirt das Hydroselen-Gas reichlicher, als das Hydrothion-Gas. Man lässt zu dem über Quecksilber befindlichen Gase ausgekochtes Wasser treten. — Farblose Flüssigkeit, von schwachem Geruch und hepatischem Geschmack; röthet Lackmus; färbt die Haut dauerhaft rothbraun. — Der Luft ausgesetzt, trübt und röthet sie sich von oben nach unten, und lässt, unter gänzlicher Zersetzung, das Selen in rothen Flocken fallen. Wird durch wenig Salpetersäure selbst in 12 Stunden nicht zersetzt. Zersetzt sich mit den meisten in Säuren gelösten schweren Metalloxyden zu Wasser und Selenmetallen, welche mit brauner oder schwarzer Farbe niederfallen; mit den Salzen des Ceriums, Mangans und Zinks gibt das Hydroselenwasser fleischrothe Niederschläge von gewässertem Selenmetall oder Hydroselen-Metalloxyd. BERZELIUS.

b. Mit Salzbasen. *Hydroselensaure Salze, Hydroselen-Salze.* s. *Selenmetalle.*

Selen und Phosphor.

Selenphosphor. — Beide Stoffe sind ei der Schmelzhitze des Phosphors nach allen Verhältnissen mischbar. Phosphor, mit viel Selen verbunden, stellt eine dunkelbraune glänzende, leicht schmelzbare Masse von muschligem Bruche dar; aus einer Verbindung mit überschüssigem Phosphor entwickelt sich dieser bei der Destillation, mit wenig Selen verbunden, in rothen, durchscheinenden Tropfen, die nach dem Erkalten bräunlichgelbe Farbe und krystallisches Gefüge erhalten. Erwärmtem Wasser theilt der Selenphosphor etwas Hydroselen mit; in erhitztem wässrigen Kali löst er sich zu Selenkalium oder Hydroselen-Kali und zu phosphorsaurem Kali auf. Berzelius.

Selen und Schwefel.

A. *Selenschwefel.* — Schwefel und Selen lassen sich nach allen Verhältnissen zusammenschmelzen. — a. Man erhält S^2Se beim Zusammenbringen von wässriger seleniger Säure mit Hydrothion als anfangs citrongelben, bald pomeranzengelben Niederschlag, welcher lange suspendirt bleibt, sich bei Salzsäure-Zusatz besser absetzt, beim Erhitzen der Flüssigkeit sich zu einer feuerrothen Masse zusammenballt, und nach dem Trocknen roth erscheint. Er wird bei 100° weich und schmilzt einige Grade über 100°; bei noch höherer Temperatur kocht er und geht als eine, nach dem Erstarren, durchsichtige pomeranzengelbe, dem Operment ähnliche Materie über. Beim Verbrennen an der Luft erzeugt er zuerst vorzüglich schweflige Säure, dann Selenoxyd; bei unvollkommenem Luftzutritt verdampft zugleich unverbranntes Selen. Salpetersäure zersetzt den Selenschwefel nur schwierig, Salpetersalzsäure leicht; es bleibt dabei röthlich gefleckter Schwefel, der einen Theil des Selens hartnäckig zurückhält, bis er, in der concentrirten sauren Flüssigkeit geschmolzen, rein gelb erscheint. Berzelius. Ueber Selenschwefel geleitetes Chlorgas zersetzt ihn in ein Gemenge von Zweifach-Chlorselen und von Chlorschwefel, welcher letztere beim Erhitzen leicht verdampft, und reines Chlorselen lässt. H. Rose. — Selenschwefel, mit weniger kohlensaurem Kali geschmolzen, liefert eine Masse, bei deren Lösung in Wasser Selen zurückbleibt; bei mehr kohlensaurem Kali löst sie sich völlig. Weniger kalte Kalilauge entzieht dem Selenschwefel Schwefel, und lässt Schwefelhaltendes Selen; mehr Kalilauge löst neben sämmtlichem Schwefel etwas Selen, und lässt reines Selen. Wässriges Einfach-Schwefel-Kalium (Einfach-Hydrothion-Kali) nimmt daraus Schwefel auf, Fünffach-Schwefel-Kalium (oder hydrothioniges Kali) bildend, und scheidet Selen ab; eben so wirkt Hydrothion-Schwefel-Kalium (Doppelt-Hydrothion-

Kali), jedoch nur bei längerm Kochen. Ist die Flüssigkeit überschüssig, so löst sie auch etwas Selen und lässt schwefelfreies Selen; wirkt sie in kleiner Menge ein, so nimmt sie kein Selen auf. Berzelius. — b. Ein Gemisch aus 100 Selen auf 1 Schwefel ist etwas leichtflüssiger, röther und durchsichtiger als reines Selen, wird bei stärkerem Erhitzen dickflüssig, schwarz und undurchsichtig, nach einiger Abkühlung wieder dünnflüssiger, dunkelroth und durchscheinend — c. 100 Schwefel werden durch 1 Selen schmutzig pomeranzengelb. Berzelius.

B. *Selen in Vitriolöl.* Das Selen löst sich schnell und in grofser Menge in rauchendem Vitriolöl bei wenig erhöhter Temperatur. Magnus. Mit wasserfreier Schwefelsäure verbindet sich das Selen nicht. Fischer (*Pogg.* 16, 121). — Die klare, schön grüne Lösung lässt bei Wasserzusatz das Selen als rothes Pulver sogleich fallen. Es bleibt nur ungefähr $1/_{50}$ des Selens gelöst, wohl durch Luftzutritt zu seleniger Säure oxydirt, durch Hydrothion als Selenschwefel fällbar. Magnus (*Pogg.* 10, 491; 14, 328). Nach Magnus ist das Selen als solches in Vitriolöl gelöst, nach Fischer (*Pogg.* 12, 153) im oxydirten Zustande, sofern sich bei der Auflösung schweflige Säure erzeuge, die sich dann bei Wasserzusatz mit dem oxydirten Selen wieder in Schwefelsäure und Selen zersetze. — Vitriolöl, mit wasserfreier Säure beladen, löst das Selen schon bei gewöhnlicher Temperatur; englisches bei einigem Kochen. Erstere Lösung, durch Wasser gefällt, gibt ein Filtrat, welches sich mit Hydrothion kaum trübt; letztere ein an selenige Säure reiches. Beide Lösungen sind dunkelgrün, werden beim Kochen gelb, dann rasch farblos, und geben jetzt keinen Niederschlag mehr mit Wasser, aber einen pomeranzengelben mit Hydrothion, weil das Selen in selenige Säure verwandelt ist. Gm.

Fernere Verbindungen des Selens.

A. Mit Brom. — B. Mit Chlor.

C. Mit Metallen. Die *Selenmetalle, Séléniures metalliques,* erhält man im trocknen Zustande 1. durch unmittelbares Zusammenschmelzen, wobei oft eine Feuerentwicklung erfolgt, die jedoch nicht so lebhaft ist, wie bei der Verbindung des Schwefels mit denselben Metallen; — 2. durch Fällung der meisten in Säuren gelösten schweren Metalloxyde mittelst des Hydroselens, oder eines gelösten Selen-Alkalimetalls (Hydroselen-Alkalis), oder durch Erhitzen eines gewässerten Selenmetalls (Hydroselen-Metalloxyds). — 3. Durch Erhitzen von Selen mit reinen oder kohlensauren Metalloxyden, wobei ein Theil des Selens in selenige Säure verwandelt wird. So erzeugen die Alkalien, mit Selen geschmolzen, selenigsaures Alkali nnd Selenmetall. Berzelius (*Schw.* 34, 79). — 4. Durch Glühen der selenig- oder selensauren Salze mit Wasserstoff oder Kohle. — Die Selenmetalle sind den Schwefelmetallen ähnlich. Die Selenalkalimetalle sind roth, und bei Ueberschuss von Selen dunkel-

rothbraun, vom Geruch und Geschmack der Schwefel-Alkalimetalle. Die übrigen Selenmetalle sind meistens dunkel gefärbt und metallglänzend, und meistens schmelzbarer, als die in ihnen enthaltenen Metalle. — Beim Glühen an der Luft verbrennt ihr Selen langsam mit röthlichblauer Flamme und Rettiggeruch. Doch lässt sich das Selen schwieriger durch Rösten verjagen, als der Schwefel. In Salpetersäure lösen sie sich schwieriger als die reinen Metalle, Selenquecksilber fast gar nicht. — Chlor zersetzt sie in der Hitze in Chlorselen und in Chlormetall.

Verbindungen der Selenmetalle mit Wasser, welche als hydroselensaure Salze, Hydroséléniates, Sélénhydrates, betrachtet werden können. Man erhält sie: 1. Durch Zusammenbringen einiger Selenmetalle mit Wasser. Nur wenige, wie Selen-Kalium und Selen-Natrium, sind darin löslich. — 2. Indem man durch die in Wasser vertheilte oder gelöste Basis Hydroselengas leitet. So bei den Alkalien und der Bittererde. Bei völliger Sättigung mit Hydroselen entstehen wässrige *Hydroselen-Selenmetalle*, *Selen-Hydrate* von Berzelius, oder *Zweifach-Hydroselen-Salze*. — 3. Indem man durch wässriges Hydroselen-Kali die Salze des Baryts, Strontians, Kalks, der Erden, des Zinkoxyds oder Manganoxyduls niederschlägt. — 4. Indem man Selen mit einem wässrigen Alkali kocht. Hierbei entsteht eine dunkelbraune Lösung, welche neben selenigsaurem Alkali ein gewässertes Mehrfach-Selenmetall, oder ein hydroseleniges Alkali enthält. — Das Hydroselen-Ammoniak, Kali und Natron sind in reinem Zustande wahrscheinlich farblos, zeigen sich jedoch meistens durch überschüssiges Selen geröthet. Sie riechen und schmecken den Hydrothion-Alkalien ähnlich, färben, in Wasser gelöst, die Haut, je nach der Concentration der Auflösung, dauerhaft gelb, braun oder schwarz, verwandeln sich an der Luft unter Absatz einer metallglänzenden, an der untern Fläche krystallischen Haut in ätzendes oder kohlensaures Alkali und entwickeln mit Säuren Hydroselen. — Einfach-Hydroselen-Baryt, -Strontian, -Kalk, und -Bittererde sind fleischroth, lösen sich nur bei Ueberschuss von Hydroselen, als Hydroselen-Selenmetalle oder Zweifach-Hydroselen-Salze in Wasser, und zeigen dann ähnliche Verhältnisse. — Die Verbindungen des Hydroselens mit andern Erden, so wie mit Manganoxydul oder Zinkoxyd, nach (4) erhalten, sind fleischrothe, nicht in Wasser lösliche Niederschläge. Berzelius. Alle diese Niederschläge scheinen ihre rothe Farbe einem Ueberschuss an Selen zu verdanken, denn sie scheiden nach Berzelius bei der Zersetzung durch Säuren Selen ab.

ACHTES CAPITEL.

ĬŌD.

Vorkommen des Iods; alphabetisch geordnet:

ANGELINI. *Schw.* 36, 319; auch *Gilb.* 73, 333. — ASCHOFF. *Br. Arch.* 20, 148. — BALARD. *Ann. Chim. Phys.* 28, 178; auch *Schw.* 44, 350; auch *Kastn. Arch.* 5, 126. — BERNHARDY. *N. Br. Arch.* 26, 199. — BERZELIUS. *Schw.* 44, 128; *Pogg.* 4, 269. — *Lehrb.* 1, 255. BONJEAN. *J. Chim. med.* 14, 123. — BOUSSINGAULT. *Ann. Chim. Phys.* 30, 91; auch *Schw.* 46, 113. — *Ann. Chim. Phys.* 54, 163. — BRANDES. *Br. Arch.* 16, 107. — *N. Br. Arch.* 13, 156; 15, 157. — BUSSY. *J. Pharm.* 25, 718; auch *J. pr. Chem.* 19, 495. — BUSTAMENTE. *Ann. Chim. Phys.* 62, 110. — CANTU. *Mem. de Turin.* 29, 221; auch *Schw.* 44, 351; auch *Kastn. Arch.* 5, 127. — CHEVALLIER. *J. Pharm.* 8, 409. — CREUZBURG. *Kastn. Arch.* 27, 221. — DICKIE. *Ann. Pharm.* 34, 240. — EGIDI. *Brugn. Giorn.* 18, 240; auch *Schw.* 45, 128. — EMMET. *Sill. amer. J.* 18, 260. — FUCHS. *Repert.* 14, 276. — FYFE. *Ed. Phil. J.* 1, 254; auch *Gilb.* 66, 241. — GAULTIER DE CLAUBRY. *Ann Chim. Phys.* 13, 298; auch *N. Tr.* 5, 1, 371. — GIRARDIN. *Compt. rend.* 14, 618. — L. GMELIN. *Ann. Pharm.* 31, 321. — GÖBEL. *Repert.* 11, 44. — GRÄGER. *N. Br. Arch.* 26, 60 u. 187. — HAPP. *N. Tr.* 6, 1, 304. — HAUSMANN. *Ann. Pharm.* 22, 170. — HAYES. *Berzel. Jahrb.* 21, 2, 217. — v. HOLGER. *Zeitschr. Phys. Math.* 9, 75. — HOLL. *N. Tr.* 7, 2, 137; 12, 1, 297. — HOPFER DE L'ORME. *Ann. Pharm.* 21, 73. — JOHN. *Schw.* 45, 128; *Kastn. Arch.* 4, 323. — JONAS. *Ann. Pharm.* 26, 346. — KRÜGER. *Schw.* 32, 292; 37, 444; *Br. Arch* 11, 383. — LIEBIG. *Kastn. Arch.* 5, 454. — *Mag. Pharm.* 16, 124. — MARCHAND. *J. pr. Chem.* 19, 151. — MEISSNER. *Schw.* 43, 68. — MENZEL u. COCHLER. *Kastn. Arch.* 12, 252; 13, 336; *Schw.* 50, 252. — MORIN. *J. Pharm.* 27, 84. — MEYER. *N. Tr.* 5, 2, 430. — NENTWICH u. PLEISCHL. *Zeitschr. Phys. Math.* 4, 91 u. 97. — PFAFF u. VAN DER SMISSEN. *Schw.* 45, 378. — PREUSS. *Ann. Pharm.* 34, 239. — RAGAZZINI. *J. Chim. med.* 11, 360. — DEL RIO. *Schw.* 50, 494; 51, 253. — — *Ann. Chim. Phys.* 62, 110; Ausz. *Pogg.* 39, 526. — SARPHATI. *Repert.* 59, 314. — SGARZI. *J. Chim. med.* 10, 738. — STEINBERG. *J. pr. Chem.* 25, 387. — STOLTZE. *Berl. Jahrb.* 29, 1, 202. — STRAUB. *Schweiz. Naturw. Anzeiger. Jahrg.* 3, 59; auch *Gilb.* 66, 249. — STRATINGH. *Repert.* 15, 282. — TOROSIEWICZ. *Repert.* 34, 8; 36, 169; 61, 395; 63, 114; 66, 314. — TURNER. *N. Ed. Phil. J.* 1, 159. — VAUQUELIN. *Ann. Chim. Phys.* 29, 410; auch *N. Tr.* 11, 1, 25. — A. VOGEL. *Kastn. Arch.* 6, 333. — WACKENRODER. *N. Br. Arch.* 15, 197; 17, 187; 24, 140; 26, 321. — WALTL. *Repert.* 66, 314. — YNIESTRA. *Ann. Chim. Phys.* 62, 111; auch *Pogg.* 39, 526.

Iod überhaupt:

COURTOIS, CLEMENT u. DESORMES. *Ann. Chim.* 88, 304; auch *Gilb.* 48, 367.

H. DAVY. *J. Phys.* 77, 456; auch *Gilb.* 48, 32. — Ferner: *Schw.* 11, 68; auch *Gilb.* 48, 19. — Ferner: *Schw.* 11, 234. — Ferner: *Ann. Chim.* 92, 89. — Ferner: *Schw.* 16, 343; auch *Ann. Chim.* 96, 289.

VAUQUELIN. *Ann. Chim.* 90, 239; auch *Schw.* 13, 394; 14, 44; auch *Gilb.* 48, 305.

Gay-Lussac. *Ann. Chim.* 88, 311; auch *Gilb.* 48, 24. — Ferner: *Ann. Chim.* 88, 319; auch *Gilb.* 48, 372. — Ferner: *Ann. Chim.* 91, 5; auch *Schw.* 13, 384; 14, 35; auch *Gilb.* 49, 1 u. 211.
Colin. *Gilb.* 48, 280.
Colin u. Gaultier de Claubry. *Ann. Chim.* 90, 87; auch *Gilb.* 48, 297; auch *Schw.* 13, 453.
Inglis. *Phil. Mag. J.* 7, 441; 8, 12 u. 191; auch *J. pr. Chem.* 7, 394.

Darstellung des Iods:

Accum, Fischer, Garden. *Gilb.* 48, 5—18. — Thomson, Wollaston. *Gilb.* 48, 277. — Soubeiran. *J. Pharm.* 13, 421; auch *Pogg.* 12, 604; auch *N. Tr.* 16, 2, 132. — Whytelaw. *Pogg.* 39, 199. — Bussy. *J. Pharm.* 23, 17; auch *Ann. Pharm.* 22, 62; auch *J. pr. Chem.* 13, 251. — Mohr. *Ann. Pharm.* 22, 66. — Graham. *Lehrb.* 2, 252.

Iodoxyd und iodige Säure:

Sementini. *Bibl. univ.* 25, 119; auch *Schw.* 41, 158; — *Brugn. Giorn.* 19, 387; auch *Schw.* 49, 103; — *Phil Mag. J.* 4, 392; auch *J. Pharm.* 21, 254; — *J of Roy. Inst.* 2, 75; Ausz. *Schw.* 65, 459.
Pleischl. *Kastn. Arch.* 6, 155; auch *Schw.* 45, 1.
Wöhler. *Pogg.* 8, 95.
Mitscherlich. *Pogg.* 11, 162; 17, 481.
Inglis. *Phil. Mag. J.* 7. 442.

Iodsäure und Ueberiodsäure:

Serullas. *Ann. Chim. Phys.* 43, 113, 208, 211, 216; 45, 59; auch *Pogg.* 18, 97 u. 112; 20, 515.
A. Connell. *N. Ed. Phil. J.* 10, 93 u. 337; 11, 72; auch *Schw.* 62, 493. — *N. Ed Phil. J.* 13, 284.
Rammelsberg. Iodsaure Salze. *Pogg.* 44, 545.
Magnus u. Ammermüller. Ueberiodsäure. *Pogg.* 28, 514.
Benckiser. *Ann. Pharm.* 17, 254.

Iodmetalle:

P. Boullay. *Ann. Chim. Phys.* 34, 337; auch *Schw.* 50, 362; *N. Tr.* 16, 1, 122; Ausz. *Pogg.* 11, 99.
Berthemot. *J. Pharm.* 14, 610; auch *N. Tr.* 18, 2, 113.

Iode, Iodine, Iode, Varec, Iodum, Iodina. — Jod (mit einem jot, als Eine Sylbe) ist nicht nur übellautend, sondern auch minder der Etymologie von τὸ Ἴον, das Veilchen, und ἰοειδής, veilchenfarbig, entsprechend.

Geschichte. 1812 vom Salpetersieder Courtois entdeckt; am vollständigsten von Gay-Lussac 1813—14 untersucht.

Vorkommen. Als Iod-Quecksilber, del Rio; als Iodsilber, Vauquelin, del Rio. Im Weifsbleierz von Catorce in Mexico, Bustamente. In sehr kleiner Menge im schlesischen Zinkerze Menzel u. Cochler. — Als Hydriod-Ammoniak, mit Salmiak gemengt, in der brennenden Steinkohlengrube von Commentry sublimirt. Bussy. — Als Iod-Kalium oder -Natrium im salpetersauren Natron von Chili. Hayes, Lembert. — Im Steinsalz von Hall in Tirol, Fuchs (wohl als Iodnatrium).

In folgenden Salzsoolen, wohl als Iod-Natrium, -Calcium oder -Magnium: Bex, Morin; Sülze in Mecklenburg, Krüger; Kolberg in Pommern, John; Salzuffeln und Königsbronn bei Unna, Brandes; Rehme bei Minden, Aschoff; Schönebeck, Hermann, Steinberg; Halle in Sachsen, Meissner; Dürrenberg und Kösen, Stoltze; Artern und Salzungen, Wackenroder; Schmalkalden, Bernhardy; Salzhausen und Kreuznach, Liebig; Bolechow und Drochobycz in Gallizien, Torosiewicz; Kenahwa in Nordamerica, Emmet; Guaca in der Provinz Antioquia in Neugranada. Boussingault.

In folgenden andern Mineralwassern: Ein Brunnen bei Saragossa, SGARZI; Therme von Albano, RAGGAZINI; Quelle bei Sales in Piemont, ANGELINI; mehrere salinische Quellen bei Ascoli, EGIDI; Schwefelwasser von Castel nuovo d'Asti, CANTU; Therme von Aix in Savoien, genannt: Source de soufre, BONJEAN; Quelle von Bonnington bei Leith, TURNER; Quelle von Bath (*Br. Arch.* 38, 184); Marienbad in Böhmen (sehr wenig Iod haltend), BERZELIUS; Karlsbad, CREUZBURG und NENTWICH u. PLEISCHL; Heilbrunn in Baiern (reich an Iod), A. VOGEL; Quelle von Künzig in Baiern, WALTL; Kropfwasser von Hall in Oestereich, v. HOLGER; Schwefelwasser von Trutkawiec und alkalisches Wasser von Iwonicz in Gallizien, TOROSIEWICZ.

Das Meerwasser hält so wenig Iod, dass TENNANT, H. DAVY, GAULTIER, FYFE und SARPHATI dasselbe nicht nachzuweisen vermochten, was jedoch BALARD mit dem Wasser des mittelländischen Meeres gelang, und PFAFF mit dem der Ostsee, welches jedoch vorzüglich arm an Iod ist. Aber die im Meer lebenden Pflanzen und Thiere eignen sich das Iod in gröfserer Menge, als Iod-Kalium, -Natrium, -Calcium oder -Magnium an, welches sich unvollständiger vor, vollständiger nach dem Einäschern durch Wasser ausziehen lässt. — Seepflanzen und Strandpflanzen, in welchen Iod gefunden ist (die eingeklammerten Zahlen geben die Menge des Iods in 100 Th. der trocknen Pflanze nach SARPHATI an): *Fucus Filum* (0,0894), *digitatus* (0,135), *saccharinus* (0,23), *nodosus* (hält wenig Iod), *vesiculosus* (0,001), *saccatus* (0,124), *Lorcus* (hält sehr wenig Iod), *siliquosus* (0,142); auch halten nach H. DAVY, GAULTIER und FYFE Iod: *Fucus cartilagineus*, *membranaceus*, *rubens* u. *palmatus*. — *Sphaerococcus* (*Ceramium*) *Helmintochortos*, STRAUB, HAPP, GAULTIER und *Sphaerococcus crispus*, SARPHATI. — *Ulva Linza*, *pavonia*, *umbilicalis* (0,059), H. DAVY, SARPHATI, und *Lactuca* (0,055), SARPHATI. — *Zostera marina* (0,0005), BALARD, SARPHATI. — *Lichen confinis*, *Statice armeria* und *Grimmia maritima*, auf Felsen wachsend, zu welchen die Winde bisweilen Meerwasser führen (eben daselbst wachsende *Ramelina scopulorum* zeigt sich frei von Iod). DICKIE. (Kein Iod halten, in der Nähe des Meeres wachsend, *Salsola Kali*, FYFE, SARPHATI, DICKIE, *Plantago maritima*, FYFE, SARPHATI, und *Nicotiana Tabacum*, SARPHATI). Die *Pilae marinae* halten Iod. MEYER — Die Asche der *Fucus*-Arten, *Ulva*-Arten und anderer Seegewächse, wie der *Varec* der Bretagne und der *Kelp* von Schottland ist reich an Iod, COURTOIS, FYFE; die Asche der *Salsola*-Arten und andrer Strandgewächse, wie die spanische *Barille* und die römische und sicilische *Soda*, halten sehr wenig, oder kein Iod. H. DAVY, FYFE.

Iod haltende Seethiere: Badeschwamm, GAULTIER, FYFE, STRAUB, GÖBEL, STRATINGH; Pferdeschwamm, STRATINGH; *Lapis spongiarum*, HAPP. *Spongia oculata*, SARPHATI; *Gorgonia*-Arten, BALARD, z. B. *Gorgonia Flabellum*, SARPHATI; *Flustra foliacea*, *Sertularia*- und *Tubularia*-Arten (wenig Iod halten), SARPHATI; mehrere Arten von *Rhizostoma* und *Cyana* (viel Iod haltend), SARPHATI; *Asterias rubens*, *Crognon vulgare*, *Mytilus edulis* (etwas Iod, viel mehr Brom haltend), SARPHATI. Austern, *Doris*- und *Venus*-Arten, BALARD; *Pleuronectes Flesus* (etwas Iod, viel mehr Brom haltend). SARPHATI. — Der *Berger Leberthran* (das Oel aus der Leber von *Gadus Morrhua* und andern *Gadus*-Arten) hält Iod, HOPFER DE L'ORME, HAUSMANN, BRANDES, WACKENRODER, GRÄGER, MARCHAND, L. GMELIN; 100 hellbrauner Thran halten nach GRÄGER 0,0846, nach WACKENRODER 0,162 bis 0,324 Iod. — Auch im Oele aus der Leber von *Raja clavata* und *Batis* findet sich Iod. GIRARDIN. Gesalzene schottische Häringe halten eine Spur, JONAS. (Kein Iod liefs sich entdecken in den Corallen, FYFE, STRATINGH; in den Eiern von *Buccinum undatum*, SARPHATI, und im Fischleim, STRATINGH).

Entfernt vom Meere lebende Iod haltende Pflanzen und Thiere: Eine *Salsola*-Art (*los Romeritos*) in den schwimmenden Gärten auf den Süfs-

wasserseen bei der Stadt Mexico wachsend; eine *Agave*-Art, in den Ebenen und auf den Bergen bei Mexico wachsend. YNIESTRA. — Der Torf aus der Gegend von Hofwyl. STRAUB. — Der gelbe Saft, welchen *Julus foetidissimus* bei der Berührung von sich gibt, und welcher Stärkemehl bläut. HOLL.

Darstellung. Man zieht die Asche der Fucus- und Ulva-Arten, wie Varec oder Kelp mit heifsem Wasser aus, befreit die Lauge durch wiederholtes Abdampfen und Erkälten möglichst von den darin enthaltenen krystallisirbaren Salzen (Chlorkalium, Chlornatrium, kohlensaurem und schwefelsaurem Natron u. s. w.), und unterwirft die übrige Mutterlauge, welche, aufser Iodnatrium, noch Schwefelnatrium, unterschwefligsaures Natron und einen Theil der zuerst genannten Salze enthält (eine von SOUBEIRAN untersuchte Mutterlauge des Varecs enthielt kein kohlensaures und schwefelsaures Salz, und, neben Iodmetall, vorzüglich salpetersauren Kalk und Bittererde), einer der folgenden Behandlungen: 1. Man erhitzt die Mutterlauge in einem Sublimirapparat mit Vitriolöl. ($NaJ + 2SO^3 = NaO, SO^3 + SO^2 + J$; *Schema* 91). — Diese Methode ist weniger gut, weil die entwickelte schweflige Säure sich mit einem Theil des Iods bei Gegenwart von Wasser in Hydriod und Schwefelsäure zersetzt. SOUBEIRAN.

2. Man erhitzt die Mutterlauge mit Vitriolöl und Braunstein im Sublimirapparat. WOLLASTON. ($NaJ + 2SO^3 + MnO^2 = NaO, SO^3 + MnO, SO^3 + J$; *Schema* 67). A. WHYTELAW fügt zu 1 Maafs Mutterlauge, die sich im Bleikessel befindet, $^1/_8$ Maafs Vitriolöl vorsichtig, in kleinen Antheilen, wobei sich zuerst Kohlensäure und Hydrothion (vom Schwefelnatrium), dann bei 1 bis 2tägigem Aussetzen an die Luft schweflige Säure (des unterschwefligsauren Natrons) entwickeln, und sich Schwefel niederschlägt, giefst die Flüssigkeit vom angeschossenen schwefelsauren Natron ab in einen, im Sandbade horizontal liegenden, bleiernen Cylinder, welcher oben mit einem Helm versehen ist, dessen Schnabel in den ersten von 3 in einander gefügten Vorstöfsen geht, erhitzt das Gemisch auf 65°, dann nach dem Zufügen von Braunstein und Aufsetzen des Helms allmälig bis auf 100°, aber nicht höher, denn schon bei 118° geht Chloriod über. Das Iod sublimirt sich ins Rohr und die Vorstöfse. Bisweilen sublimirt sich auch im letzten Vorstofse Iodcyan in weifsen Nadeln. Die rückständige Flüssigkeit setzt beim Erkalten noch Krystalle von Iodblei und Iod-Bleinatrium ab.

3. Man erhitzt sie nach dem Eintrocknen mit Braunstein und fällt aus der filtrirten Lösung das Iod durch Chlor. — BARRUELS Methode: Man mengt die zur Trockne abgedampfte Mutterlauge mit $^1/_{10}$ Braunstein, erhitzt das Gemenge in einem Eisenkessel unter beständigem Umrühren bis zu anfangender Glühhitze, aber nicht so stark, dass Ioddämpfe entweichen, bis eine Probe des Gemenges mit Schwefelsäure kein Hydrothion mehr entwickelt, und keinen Schwefel mehr absetzt, also alles Schwefelnatrium und unterschwefligsaure Natron in schwefelsaures Salz verwandelt ist, löst die Masse in so viel Wasser, dass die Lösung 36° B. am Aräometer zeigt, leitet durch das Filtrat unter beständigem Umrühren Chlorgas, bis eine Probe der Flüssigkeit bei weiterm Durchleiten von Chlor keinen Niederschlag von Iod mehr gibt (ein Ueberschuss von Chlor würde das gefällte Iod wieder zu Chloriod auflösen), sammelt das in Pulvergestalt niedergeschlagene Iod auf einem Filter und reinigt es durch Sublimiren. BUSSY. Bei dieser Methode befürchtet MOHR Verlust von Iod während des Erhitzens mit Braunstein.

4. **Man fällt die Mutterlauge durch ein Kupfersalz und Eisen, und erhitzt das Halb-Iodkupfer mit Braunstein.** — SOUBEIRAN fügt zu der mit Wasser verdünnten Mutterlauge so lange Kupfervitriol, als ein Niederschlag entsteht ($2NaJ + 2(CuO,SO^3) = 2(NaO,SO^3) + Cu^2J + J$), trennt die, freies Iod haltende Flüssigkeit vom gefällten Halb-Iodkupfer durch Decanthiren und Waschen, versetzt sie mit so viel Kupfervitriol und Eisenfeile, bis sie den Iodgeruch verloren hat ($J + 2(CuO,SO^3) + 2Fe = Cu^2J + 2(FeO,SO^3)$), trennt das hierbei erzeugte Halb-Iodkupfer von der übrigen Eisenfeile und der Flüssigkeit schnell, ehe sich das schwefelsaure Eisenoxydul an der Luft oxydirt, durch Schlämmen und Waschen; mengt das nach diesen 2 Weisen erhaltene Halb-Iodkupfer nach gelindem Trocknen (bei starkem würde das zweite Halb-Iodkupfer, weil es halbschwefelsaures Eisenoxyd beigemengt enthält, Iod entwickeln) mit der 2- bis 3-fachen Menge Braunstein und so viel Vitriolöl, dass ein Teig entsteht, und erhitzt diesen stark im Sublimirapparat ($Cu^2J + 2MnO^2 + 4SO^3 = 2(CuO,SO^3) + 2(MnO,SO^3) + J$); oder er lässt das Vitriolöl weg, und wendet stärkere Glühhitze an ($Cu^2J + 3MnO^2 = 2CuO + M^3O^4 + J$). In beiden Fällen geht neben dem Iod Wasser über, vom gewässerten Halb-Iodkupfer, von dem mit diesem niedergefallenen schwefelsauren Kalk, und, bei der Anwendung von Vitriolöl, auch von diesem herrührend; in diesem Wasser ist etwas Iod gelöst, welches sich wieder durch Kupfervitriol fällen lässt. So liefern 100 Th. Mutterlauge 1 Th. Iod.

Reinigung. Das erhaltene Iod wird mit wenig Wasser gewaschen, durch Pressen zwischen Papier getrocknet und nochmals sublimirt. Das käufliche Iod wird durch Auflösen in Weingeist, Filtriren und Fällen mit Wasser vollends gereinigt. SERULLAS.

Eigenschaften. Xsystem 2- und 2-gliedrig; Grundform: spitzes rhombisches Oktaeder (*Fig.* 41, 42, 43, 46, auch 43, nebst m-Flächen); Verhältniss der 3 Axen = 4 : 3 : 2. WOLLASTON, MARCHAND (*Pogg.* 31, 540), LAMPADIUS u. BREITHAUPT (*J. pr. Chem.* 13, 237); — vgl. PLISSON (*Ann. Chim. Phys.* 39, 274), SOUBEIRAN (*J. Pharm.* 13, 423). Krystallisirt am schönsten aus Auflösungen, z. B. aus, der Luft dargebotenem, wässrigen Hydriod oder aus der Lösung des Iods in Aether; liefert bei der Sublimation Blättchen oder breite geschobene Tafeln, durch Zunahme der p-Fläche (nach PLISSON und SOUBEIRAN spitze Rhomboeder und doppelt 6-seitige Pyramiden). = Spec. Gew. 4,948 bei 17°, GAY-LUSSAC. Sehr weich, zerreiblich, lässt sich pulvern. — Schwarzgrau, metallglänzend, dem Reifsblei oder Eisenglimmer ähnlich; lässt das Licht nur durch dünne Theile hindurch, mit rother Farbe. — Schmilzt bei 107°, worauf es beim Erkalten wieder zu einer blättrigen Masse gesteht; siedet (unter Vitriolöl) bei 175 bis 180°, GAY-LUSSAC, wobei es sich in einen violetten Dampf verwandelt, der an kältere Körper krystallisirtes Iod absetzt. Der gesättigte Dampf ist so dunkel, dass eine 4 Zoll dicke Schicht das Tages- und Kerzen-Licht nicht mehr durchlässt; er erscheint an den Kanten blau, und bei zurückfallendem Lichte völlig schwarz. DUMAS. Spec. Gew. des Dampfes (S. 248) — Das starre Iod leitet nicht die Elektricität. GAY-LUSSAC, SOLLY (*Phil. Mag. J.* 8, 130, auch *Pogg.* 37, 420), INGLIS; das geschmolzene leitet den Strom einer Säule von 60 bis 90 Paaren, INGLIS, KNOX (*Phil. Mag. J.* 9, 450; 16, 188). — Es

riecht dem Chlor, dem Chlorschwefel und dem Osmiumoxyd ähnlich; schmeckt sehr herb und scharf; wirkt scharf giftig. Es zerstört nur schwach die Pflanzenfarben. Das pulverige Iod und seine gesättigte wässrige Lösung entfärben in einigen Tagen die Lackmustinctur und den Aufguss des blauen Kohls. A. CONNELL (*N. Ed. Phil. J.* 12, 337, auch *Ann. Pharm.* 3, 314). — Es färbt Haut und Papier vorübergehend braun, durch Bildung von hydriodiger Säure. — Es bläut lebhaft feuchtes Stärkmehl und Mekonin. — Es gibt mit Schwefelkohlenstoff oder Steinöl lebhaft violette Lösungen.

Atomgewicht des Iods: 124, PROUT, THOMSON; 125, GAY-LUSSAC; 126,56 (das Doppelatom), BERZELIUS.

Verbindungen des Iods.

Iod und Wasser.

1 Th. Iod löst sich in 7000 Th. Wasser, GAY-LUSSAC, in 500 Th. bei 20°, JACQUELAIN (*Ann. Chim. Phys.* 73, 201), zu einer bräunlichgelben Flüssigkeit von Geruch des Iods. — Die Lösung entfärbt sich im Sonnenlichte, AMPÈRE; auch in völlig verschlossenen Flaschen, wenn sie Luft halten, aber nicht, wenn sie mit der Lösung ganz gefüllt sind, INGLIS. Die entfärbte Lösung, mit Iod zusammengebracht, löst es auf, und färbt sich dauerhaft pomeranzengelb, GUIBOURT (*J. Chim. med.* 5, 103). Sonach scheint die entfärbte Flüssigkeit Hydriod zu enthalten, welches dann durch Aufnahme von Iod in hydriodige Säure verwandelt wird. GM.

Iod und Sauerstoff.

A. *Iodoxyd?*

1. Man leitet Sauerstoffgas durch ein schwach glühendes gekrümmtes Kupferrohr in den Tubulus einer durch die Weingeistlampe erhitzten leeren Retorte und schiebt durch deren Hals einen mit Iod gefüllten Löffel so ein, dass der Strom des heifsen Sauerstoffgases sogleich das Iod trifft. Das verdampfende Iod verwandelt sich in bernsteingelbe Dämpfe, welche sich im Retortenhals zu einer durchsichtigen, zuerst fast starren, dann ölig werdenden Masse verdichten. — 2. Man destillirt ein inniges Gemenge von Baryumhyperoxyd und überschüssigem Iod über der Weingeistflamme. Zuerst gehen violette Dämpfe von Iod über, dann gelbe von Iodoxyd. Mit Baryt und Iod erhält man weniger; in beiden Fällen entwickelt sich Sauerstoffgas.

Das Iodoxyd ist ein dickes bräunlichgelbes Oel, völlig verdampfbar, nach iodiger Säure riechend, von herbem, widrigen Geschmack, welches Lackmuspapier grün färbt (Gemisch der blauen Farbe mit der gelben, GM.), Phosphor und Kalium bei gewöhnlicher Temperatur entzündet, auf Papier, welches den Sauerstoff aufnimmt, eine schwarze Iodschicht absetzt, und welches mit Wasser und Weingeist gefärbte Lösungen bildet. Die wässrige Lösung wird durch Kali sogleich entfärbt, ohne Fällung von Iod. SEMENTINI.

Trocknes Sauerstoffgas, durch eine nicht bis zum Glühen erhitzte Röhre geleitet, deren Anfang Iod enthält, so dass das Gemenge von Ioddampf und Sauerstoffgas den heifsen Theil der Röhre durchstreichen musste, lieferte mir blofs sublimirtes Iod, kein Iodoxyd.

B. *Iodige Säure?*

Hierher lässt sich Viererlei rechnen:

a. Man destillirt über der Weingeistlampe ein inniges Gemeng von 1 Th. Iod mit 1 bis 3 Th. chlorsaurem Kali. Zuerst kann sich etwas freies Iod entwickeln, hierauf folgt gelblicher Dampf von Iodoxyd, Lackmus nicht röthend, dann iodige Säure, sich zu einem dicken Oele verdichtend; bei noch längerm Erhitzen tritt Iodsäure an das Kali und entwickelt Chlor, welches die letzten Antheile der iodigen Säure verunreinigt. — Oder besser: Man erhitzt chlorsaures Kali in einer tubulirten Retorte, bis es seine Feuchtigkeit verloren hat, und senkt dann durch ihren Tubus einen mit Iod gefüllten Löffel tief hinab; die anfangs mit violetter Farbe auftretenden Ioddämpfe bringen das chlorsaure Kali in lebhaftes Aufwallen, und die aufsteigenden gelben Dämpfe der iodigen Säure verdichten sich im Retortenhalse. — Diese erscheint als ein bernsteingelbes dickes Oel, spec. leichter als Wasser (?), verdunstet völlig an der Luft, bei 50° rasch in gelben Dämpfen, röthet Lackmus, ohne es zu entfärben, schmeckt schwach sauer, aber herb und brennend. Sie wird durch Kalium oder Phosphor unter Feuerentwicklung und, besonders bei Phosphor, unter Erzeugung violetter Dämpfe zersetzt. Sie löst sich in Wasser oder Weingeist mit gelber Farbe. Aus der wässrigen Lösung fällt schweflige Säure Iod; Kali gibt mit ihr iodsaures Kali unter Abscheidung von Iod. SEMENTINI. — PLEISCHL erhielt ähnliche Resultate. — Dagegen zeigte WÖHLER, dass bei der Destillation von Iod mit chlorsaurem Kali nichts erhalten wird, als Chloriod, welches bei Anwendung von mehr Iod braun und flüssig, bei Anwendung von weniger Iod gelb und fest ist. Hiernach hat man diese iodige Säure für Chloriod zu nehmen, denn SEMENTINI hat in derselben weder die Gegenwart von Sauerstoff, noch die Abwesenheit von Chlor nachgewiesen.

b. Man fügt zu der wässrigen Auflösung von 100 Th. Iodsäure 8 Th. möglichst concentrirtes Iodoxyd; mehr Iodoxyd bewirkt Fällung von Iod und Entfärbung der Flüssigkeit. [Dieses erklärt sich, wenn man annimmt, SEMENTINI's Iodoxyd sei hydriodige Säure. GM.]. Man erhält eine bernsteingelbe Flüssigkeit [wässrige Iodsäure, die etwas Iod aufgelöst enthält], welche an der Luft durch Verflüchtigung des Iodoxyds [des Iods] ihre Farbe verliert. SEMENTINI.

c. Bei gelindem Glühen von halb-überiodsaurem Natron ($2NaO,JO^7$) entwickeln sich blofs 6 At. Sauerstoff (bei heftigem Glühen gehen 8 At. fort und es bleibt NaO,NaJ). Der Rückstand kann betrachtet werden entweder als $2NaO,JO$, oder als $NaJ,3NaO,JO^5$; nach der erstern Ansicht enthielte er eine unteriodige Säure, JO, nach der andern eine iodige, JO^3. Die wässrige Lösung dieses Rückstandes bläut zuerst geröthetes Lackmus und entfärbt es dann allmälig. Durch Kochen verliert sie, indem iodsaures Natron entsteht, ihre Bleichkraft. Diese Verhältnisse zeigen Aehnlichkeit mit denen der bleichenden Verbindungen des Chlors, in welchen BALARD die unterchlorige Säure, ClO, nachgewiesen hat. MAGNUS u. AMMERMÜLLER. — Hierher gehören auch folgende frühere Erfahrungen: Glühender Baryt, Strontian oder Kalk nimmt Ioddampf auf, ohne Sauerstoffgas zu entwickeln. Die Auflösung dieser Verbindungen in Wasser reagirt sehr alkalisch. GAY-LUSSAC. Dieselben verlieren ihr Iod bei heftigem Glühen. GROUVELLE. — Bittererde bildet mit Iod und Wasser nur wenig Iodmagnium (Hydriod-Bittererde) und iodsaure Bittererde, sondern verwandelt sich gröfstentheils in ein braunes Pulver, welches als Iod-Bittererde [oder vielleicht als unteriodigsaure Bittererde, GM.) angesehen werden kann. Dasselbe zerfällt beim Erhitzen für sich in Ioddampf und Bittererde, und beim Erhitzen mit Wasser in Iod-Magnium (oder Hydriod-Bittererde) und iodsaure Bittererde. GAY-LUSSAC.

d. Fügt man zu nicht zu concentrirter Natronlauge Iod, bis die Flüssigkeit anfängt sich zu färben, und lässt die Lösung bei niedriger

Temperatur verdunsten, so erhält man Krystalle, deren Zusammensetzung entweder ausgedrückt werden kann durch: ($NaJ + NaO,JO^5 + 20\ Aq$) oder durch: ($NaO,JO^3 + 10\ Aq$); nach der letztern Ansicht sind sie ein iodigsaures Natron, dessen Säure JO^3 wäre. Andre Verbindungen, als die des Natrons, lassen sich nicht erhalten. MITSCHERLICH. s. *Natrium*.

C. *Iodsäure.* JO^5.

Iodinesäure, Oxiodinsäure, Acide iodique.

Bildung. Die Affinität zwischen Iod und Sauerstoff ist so gering, dass Iod und Sauerstoffgas bei keiner Temperatur auf einander einwirken; das Iod ist nicht brennbar; nur den schon gebundenen Sauerstoff vermag es unter gewissen Umständen aufzunehmen. — 1. Iod gibt mit unterchloriger Säure (und ihren Salzen), so wie mit Chloroxyd, H. DAVY, Iodsäure und Chloriod. — 2. Es zersetzt concentrirte Salpetersäure in Iodsäure und Untersalpetersäure. CONNELL. — 3. Iod, in Berührung mit überschüssigem Chlor und viel Wasser bildet Salzsäure und Iodsäure ($J + 5\ Cl + 5\ HO = 5\ ClH + JO^5$), und bei Gegenwart eines Alkalis Chlormetall und iodsaures Alkali ($6\ KO + J + 5\ Cl = 5\ KCl + KO,JO^5$). GAY-LUSSAC. — 4. Iod, mit wässrigem Kali gibt 5 At. Iodkalium und 1 At. iodsaures Kali ($6\ KO + 6\ J = 5\ KJ + KO,JO^5$); oder, was dasselbe ist, 5 At. Hydriod-Kali auf 1 At. iodsaures Kali ($6\ KO + 6J + 5HO = 5(KO,HJ) + KO,JO^5$; *Schema* 33 u. 34, statt Cl l. J). Eben so verhalten sich die übrigen fixen Alkalien und zum Theil auch die Bittererde. GAY-LUSSAC. — Eben so zerfällt Quecksilberoxyd mit Iod und Wasser in Iodquecksilber und iodsaures Quecksilberoxyd, COLIN, und Silberoxyd mit, in Weingeist gelöstem, Iod in Iodsilber und iodsaures Silberoxyd. SERULLAS. — 5. Goldoxyd zersetzt sich mit Iod bei Gegenwart von Wasser in Iodsäure und Gold ($3\ J + 5\ AuO^3 = 3\ JO^5 + 5\ Au$). COLIN.

Darstellung. 1. Man leitet Chloroxyd-Gas über Iod und bewirkt durch gelindes Erwärmen die Verdampfung des zugleich erzeugten Chloriods. H. DAVY. — (H. DAVY leitet das aus 10 Gran chlorsaurem Kali mit 40 Gran Salzsäure von 1,105 spec. Gew. durch behutsames Erwärmen entwickelte Euchloringas (ein Gemenge von Chloroxyd- und Chlor-Gas) erst durch Chlorcalcium, um es zu entwässern, dann zu 4 Gran Iod. — DÖBEREINER (*Schw.* 16, 356) empfiehlt statt der Salzsäure 60 Gran Vitriolöl, welches reines Chloroxyd-Gas entwickelt.

2. Man oxydirt das Iod durch längeres Kochen mit concentrirter Salpetersäure. CONNELL. — Die Salpetersäure muss möglichst concentrirt sein; die von SERULLAS empfohlene Beimischung von Untersalpetersäure gewährt keinen Vortheil. Um die Verflüchtigung des Iods mit den Säuredämpfen möglichst zu verhüten, wende man einen Kolben mit langem engen Halse an, dessen Inhalt das Volum der Flüssigkeit 50mal übersteigt, erhitze mit der Lampe bloſs den Boden, spüle das sublimirte Iod öfters herunter und erhitze, bis alles Iod verschwunden ist, wo beim Erkalten körnige

Iodsäure anschiefst. Die Flüssigkeit wird dann bis zur Trockne abgedampft, noch 2mal in Wasser gelöst und wieder abgedampft. Mit dem Verlust der anhängenden Salpetersäure verliert die Iodsäure ihr krystallisches Ansehn, und bleibt als weifsliche, öfters durch ausgeschiedenes Iod röthlich gefärbte Masse. CONNELL. — BOUTIN (*J. Pharm.* 19, 222) nimmt auf 1 Th. aus der weingeistigen Lösung durch Wasser frisch gefälltes Iod (weil es reiner und feiner vertheilt ist) ein Gemisch von 8 Th. concentrirter Salpetersäure und 2 Th. Untersalpetersäure. Er erhitzt das Iod zuerst mit $^2/_5$ des Gemisches in einem Kolben, auf dessen langen Hals noch eine lange Röhre gesetzt ist, unter öfterm Schütteln, fügt später das letzte Drittel hinzu, dampft nach völliger Oxydation des Iods die Flüssigkeit auf $^1/_3$ ab, giefst nach dem Erkalten die Mutlauge von der krystallisirten Iodsäure ab, löst diese in wenig Wasser, vermischt das Filtrat mit dem doppelten Volum Salpetersäure, wodurch die Iodsäure gefällt wird, giefst die blafsrosenrothe Flüssigkeit ab, löst die gefällte Säure in der 3fachen Wassermenge, mischt 3 Maafse der Lösung mit 2 Maafs Salpetersäure, und dampft das Gemisch zur Trockne ab. Es bleibt weifse, krystallisirte [aber wohl noch Salpetersäure haltende] Iodsäure. — DUFLOS (*Schw.* 62, 496) empfiehlt Salpetersäure von 1,55 spec. Gewicht, möglichst frei von Untersalpetersäure; sie fängt schon in der Kälte zu wirken an; Säure von 1,35 spec. Gew. erzeugt selbst beim Kochen keine Iodsäure; Untersalpetersäure ist schädlich, sie fällt aus Iodsäure wieder Iod. — Auch BOURSON (*Comp. rend.* 13, 1111; auch *J. pr. Chem.* 25, 398) empfiehlt die stärkste, nur 1 At. Wasser haltende, Salpetersäure; 4 Th. derselben verwandeln 1 Th. Iod bei gelindem Erwärmen fast ganz in Iodsäure; nur wenig Iod verdampft. Die Lösung mit den erzeugten Krystallkörnern zur Trockne verdunstet, und der Luft dargeboten, bis der Rückstand zu einem Syrup zerflossen ist, gibt in einer Darre nach einigen Tagen schöne weifse Krystalle.

3. Man behandelt mit Wasser befeuchtetes Dreifach-Chloriod mit Weingeist oder Aether, welche Iodsäure zurücklassen. SERULLAS. — Wohl so: ($2 JCl^3 + 5 HO = JO^5 + 5 HCl + JCl$). Der Weingeist nimmt hiernach Salzsäure und Einfach-Chloriod auf. Iod, durch Auflösen in Weingeist, Filtriren, Fällen mit Wasser, Waschen und Trocknen gereinigt, wird vollständig mit Chlorgas gesättigt; das erhalteneDreifach-Chloriod wird in einer Flasche durch Schütteln mit groben Glasstücken und wenig Wasser in ein zartes Pulver verwandelt, und aus dieser mittelst eines Trichters, welcher die (mit einer gesättigten Lösung von Chloriod abzuspülenden) Glasstücke zurückhält, in eine Schale gegossen. Nach dem Abgiefsen der wässrigen Flüssigkeit, welche Einfach-Chloriod halten und dadurch nachtheilig wirken kann, fügt man zum pulverigen Dreifach-Chloriod nach und nach unter beständigem Umrühren Weingeist von 40° B., oder Aether, den man so oft decanthirt und erneuert, als er sich gelb färbt. Es bleibt ein weifses Krystallpulver von reiner Iodsäure, welche durch Auflösen in Wasser, Filtriren und Verdunsten in der Darre nach Zusatz von Schwefelsäure krystallirt erhalten werden kann. SERULLAS. — Die so erhaltene Iodsäure beträgt blofs $^1/_7$ vom angewandten Iod. LIEBIG (*Pogg.* 24, 363).

4. Man verwandelt Iod, in viel Wasser vertheilt, durch überschüssiges Chlor in Iodsäure, und entzieht die zugleich gebildete Salzsäure durch eine angemessene Menge von Silberoxyd. SERULLAS, THOMPSON. — Man leitet durch 24 Unzen Wasser, worin 126 Gran (1 At.) Iod vertheilt sind, gewaschnes Chlorgas, bis die Flüssigkeit farblos erscheint, befreit sie vom überschüssigen Chlor durch 1stündiges Hinstellen an die Luft, dann Erhitzen bis auf 100°, kocht sie mit 295 Gran ($2^1/_2$ At.) frisch gefälltem Silberoxyd 10 Minuten, filtrirt und dampft ab. LEW. THOMPSON. Zur Entziehung

der erzeugten Salzsäure scheinen nicht $2\frac{1}{2}$, sondern 5 At. oder 580 Gran Silberoxyd erforderlich. Gm.

5. Man zersetzt ein iodsaures Salz durch eine stärkere Säure. — a. Man dampft eine Auflösung von iodsaurem Natron (iodsaures Kali passt nicht, weil es nur einen Theil des Kali's abtritt, und sich in 3-fach iodsaures Kali verwandelt) mit überschüssiger dreifach flusssaurer Kieselerde hinreichend ab, filtrirt die Säure vom Fluor-Silicium-Natrium ab, dampft sie bei gelindem Sieden unter öfterem Zufügen von Wasser, bis sich kein Geruch nach Kieselflusssäure mehr entwickelt, zur Syrupdicke ab, filtrirt sie nach dem Erkalten vom noch abgeschiedenen Fluor-Silicium-Natrium ab, und trocknet sie bei gelinder Wärme ein, wo sie ganz fest wird. Eine solche Säure lässt beim Erhitzen nur 1 Procent unverdampfbaren Rückstand. Serullas. — b. Man erhitzt wässriges iodsaures Natron mit überschüssiger Schwefelsäure $\frac{1}{4}$ Stunde, bis zum anfangenden Kochen, stellt das Filtrat in eine Darre von 20 bis 25°, giefst die Mutterlauge, welche schwefelsaures Natron, Schwefelsäure und wenig Iodsäure enthält, von der angeschossenen Iodsäure ab, und wäscht diese mit sehr wenig Wasser ab. So erhält man eine reine, ohne Rückstand verdampfbare Säure. Sollte sie aber noch etwas iodsaures Natron enthalten, so hat man sie mehrmals mit Wasser und Schwefelsäure zu erhitzen und krystallisiren zu lassen. Serullas. — c. Man zersetzt iodsauren Baryt durch verdünnte Schwefelsäure. Gay-Lussac. — Liebig (*Pogg.* 24, 362) sättigt Wasser, worin Iod vertheilt ist, mit Chlor, neutralisirt die Flüssigkeit mit kohlensaurem Natron, leitet wieder Chlor hindurch, bis das bei der Neutralisation niedergefallene Iod gelöst ist, und neutralisirt wieder mit kohlensaurem Natron, fällt die so erhaltene Flüssigkeit, welche Chlornatrium und iodsaures Natron hält, durch salzsauren Baryt, wäscht und trocknet den niedergefallenen iodsauren Baryt, kocht 9 Th. desselben mit 24 Th. Wasser und 2 Th. Vitriolöl $\frac{1}{2}$ Stunde, und dampft das Filtrat zur Syrupdicke ab; bei mehrtägigem Stehen an der Luft liefert es schöne Krystalle von Iodsäure. — Aehnlich verfährt Grosourdy (*J. Chim. med.* 9, 428). Duflos (*Schw.* 62, 390) findet die Methode mit iodsaurem Baryt vortheilhafter, als die mit iodsaurem Natron (5, a und 5, b).

Um die Säure krystallisch zu erhalten, überlässt man entweder die zur Syrupdicke abgedampfte Säure an einem trocknen Orte in der Kälte sich selbst, und giefst die Flüssigkeit ab, ehe alles erstarrt ist; oder man dampft sie mit Flusssäure, Salpetersäure oder Schwefelsäure in einer Darre bei mäfsiger Wärme ab. Diese Säuren scheinen durch Wasserentziehung die Krystallisation zu begünstigen, und mengen sich der krystallisirten Iodsäure blofs mechanisch bei, so dass die Krystalle theils durch Pressen zwischen Fliefspapier, theils, wenn die Säuren flüchtig sind, durch Aussetzen an die warme Luft völlig hiervon befreit werden. Serullas. Auch Rammelsberg (*Pogg.* 46, 159) fand aus einer Schwefelsäure haltenden Flüssigkeit krystallisirte Iodsäure frei von Wasser und fast frei von Schwefelsäure.

Eigenschaften. Krystallisirt in 6seitigen Tafeln, welche Oktaedersegmente zu sein scheinen, Serullas; sinkt in Vitriolöl schnell zu Boden, H. Davy; weifs (bisweilen nach zu starkem Erhitzen durch freies Iod blassroth gefärbt); durchscheinend. H. Davy. Riecht sehr schwach, eigenthümlich, doch dem Iod ähnlich, Serullas; schmeckt sehr sauer und herb, H. Davy. Röthet, in Wasser gelöst, Lackmus, und entfärbt es dann, H. Davy; röthet es bleibend, ohne es zu bleichen, Connell.

Berechnung.				Maafs.
J	126	75,9	Ioddampf	2
5 O	40	24,1	Sauerstoffgas	5
JO^5	166	100,0		

(J^2O^5 = 2 . 789,75 + 5 . 100 = 2079,50. BERZELIUS.)

Zersetzungen. 1. Beinahe bis zum Siedpunct des Baumöls erhitzt, zerfällt die Iodsäure im Moment, wo sie schmilzt, ohne Rückstand zu lassen, in Sauerstoffgas und Ioddampf. H. DAVY. — 2. Zersetzung durch Elektricität (S. 384 u. 400). — 3. An Kohle, Schwefel, Harze, Zucker und feingeriebene leicht verbrennliche Metalle tritt sie in der Hitze ihren Sauerstoff unter Verpuffung ab. H. DAVY. — 4. Die wässrige Säure zersetzt sich: Mit Phosphor beim Erwärmen in Iod, Phosphoroxyd und Phosphorsäure, BENCKISER; mit phosphoriger Säure beim Erwärmen in Iod und Phosphorsäure, H. DAVY; mit weniger schwefliger Säure in Iod und Schwefelsäure, mit mehr in Hydriod und Schwefelsäure; mit Hydrothion in Schwefel, Wasser und Iod, welches durch mehr Hydrothion in Hydriod verwandelt wird; mit Hydriod in Iod und Wasser (*Schema* 70), GAY-LUSSAC; mit Salzsäure, wofern wenig Wasser vorhanden ist, in Dreifach-Chloriod, Wasser und Chlor, SOUBEIRAN; mit Untersalpetersäure, jedoch nur bei Gegenwart von Wasser, in Iod und Salpetersäure, GAULTIER DE CLAUBRY (*Ann. Chim. Phys.* 46, 221); also reciproke Affinität. Sie tritt an mehrere Metalle Sauerstoff ab, H. DAVY. Die von H. DAVY behauptete Oxydation des Goldes und Platins durch Iodsäure wird von CONNELL und SERULLAS bestritten. — Auch mehrere organische Verbindungen scheiden aus der wässrigen Iodsäure das Iod ab, so dass es Stärkmehl bläut; so Schwefelblausäure und ihre Salze, daher auch der menschliche Speichel, L. THOMPSON, Morphin, SERULLAS, Narkotin und Pyrogallussäure, DUFLOS (*Schw.* 62, 391).

Verbindungen. a. Mit Wasser: *Wässrige Iodsäure.* — Die trockne Iodsäure zerfliefst nach H. DAVY an der feuchten Luft; nach SERULLAS ist sie luftbeständig, aber sehr leicht löslich. — Die wasserhelle Lösung wird durch Licht nicht verändert; sie lässt sich bis zur Syrupdicke abdampfen; bei 200° zersetzt sie sich aber in Iod und Sauerstoff-Gas, GAY-LUSSAC; beim behutsamen Abdampfen wird sie syrupartig, dann teigig, und verliert zuletzt, ohne Zersetzung, alles Wasser; H. DAVY. Schwefelsäure und Salpetersäure vermindern die auflösende Kraft des Wassers auf die Iodsäure, und bewirken deren krystallische Abscheidung aus der concentrirten Lösung. SERULLAS. Diese krystallischen Niederschläge hielt H. DAVY für innige Verbindungen der Iodsäure mit Schwefel- oder Salpeter-Säure; SERULLAS zeigte, dass letztere Säuren dem Niederschlag blofs mechanisch anhängen und durch Waschen mit Wasser und Auspressen zwischen Fliefspapier fast völlig entfernt werden können. Auch Weingeist fällt aus der wässrigen Lösung einen Theil der Iodsäure. SERULLAS. Die wässrige Iodsäure bläut Stärkmehl oder seine Lösung in kochendem Wasser bei Zusatz von wenig schwefliger Säure, Hydrothion, Einfach-Chlorzinn oder, andern Sauerstoff entziehenden, Stoffen.

b. Mit den salzfähigen Grundlagen vereinigt sie sich zu den *iodsauren, iodinesauren Salzen, Iodates.* Man erhält diese Verbindungen: 1. durch Zusammenbringen des Iods mit einem Alkali und Wasser, und Hinwegnehmen des zugleich gebildeten Iodmetalls oder Hydriod-Salzes mit Weingeist; 2. durch unmittelbare Vermischung der Iodsäure mit einer Salzbasis; 3. durch Zusammenbringen der wässrigen Säure mit Metallen, die sich auf Kosten theils des Wassers, theils der Säure oxydiren. Diese Salze sind meistens krystallisirbar. — Es gibt 1-, 2- und 3-fach iodsaure Salze. — In der Hitze verlieren die iodsauren Metalloxyde entweder 6 At. Sauerstoff und kein Iod, und werden zu Iodmetallen (Kali), oder sie verlieren Iod und nur 5 At. Sauerstoff, und werden zu Metalloxyden (Baryt), je nachdem das Metall gröfsere Affinität gegen Iod oder gegen Sauerstoff hat. Einige iodsaure Salze verpuffen mit brennbaren Körpern beim Erhitzen, z. B. auf glühenden Kohlen, zum Theil auch schon beim Schlag, indem der lose gebundene Sauerstoff der Iodsäure und auch meistens der des Metalloxyds unter Feuerentwicklung an den brennbaren Körper tritt; doch ist die Verpuffung viel schwächer, als bei chlor- und salpeter-sauren Salzen. Ihre wässrige Lösung zersetzt sich mit schwefliger Säure in Iod und Schwefelsäure, die zum Theil an die Basis tritt, Gay-Lussac; mit Hydrothion in schwefelsaures Salz, Hydriod, Wasser und Schwefel, H. Rose; mit Hydriod in Iodmetall, Iod und Wasser; mit einem gelösten Iodmetall (Hydriod-Metalloxyd), wenn die Basis beider Verbindungen schwach ist (z. B. Zinkoxyd), oder eine Säure zugesetzt wird, welche sich der Basis bemächtigt, in Wasser, Metalloxyd und Iod ($ZnO, JO^5 + 5(ZnO, HJ) = 5HO + 6ZnO + 6J$). Gay-Lussac. Salzsäure zersetzt die iodsauren Salze in Wasser, Chlormetall, Dreifach-Chloriod und freies Chlor, und das erzeugte Chlormetall vereinigt sich öfters mit dem Dreifach-Chloriod. ($KO, JO^5 + 6HCl = 6HO + KCl, JCl^5 + 2Cl$). Filhol. Arsenige Säure in der Wärme und Einfach-chlorzinn scheiden aus den wässrigen Lösungen der iodsauren Salze Iod ab. Simon. Verdünnte Schwefelsäure scheidet in der Siedhitze die Iodsäure aus ihnen ab. Gay-Lussac. Erhitzte Salpetersäure entzieht ihnen zwar anfangs die Basis ganz oder theilweise, wenn aber das Gemisch zur Trockne abgedampft und stärker erhitzt wird, treibt die fixere Iodsäure die Salpetersäure wieder aus. Penny (*Ann. Pharm.* 37, 203). Mit concentrirter Salzsäure und Quecksilber, oder mit Vitriolöl und gepulvertem Hammerschlag erwärmt, bläuen sie durch das freiwerdende Iod Stärkmehlkleister. Wackenroder (*N. Br. Arch.* 24, 148). — Die meisten iodsauren Salze sind wenig oder nicht in Wasser löslich; nur das einfach iodsaure Ammoniak, Kali und Natron leicht; die Lösung dieser Salze gibt mit concentrirteren Lösungen der Strontian- und Kalk-Salze und mit verdünnteren der Baryt-, Bleioxyd- und Silberoxyd-Salze einen weifsen

krystallisch-körnigen Niederschlag. Der Silberniederschlag löst sich leicht in Ammoniak, GAY-LUSSAC, sehr wenig in Salpetersäure, BENCKISER.

c. Die Iodsäure löst sich sehr wenig in Weingeist. SERULLAS.

B. Ueberiodsäure. JO^7.

Acide oxiodique.

Bildung. Bei der Behandlung eines mäfsig erwärmten Gemisches von iodsaurem Natron mit Natronlauge durch Chlor entsteht überiodsaures Natron, welches beim Abdampfen der Flüssigkeit pulvrig niederfällt.

Darstellung. 1. Man fällt eine Auflösung von überiodsaurem Natron in kalter verdünnter Salpetersäure durch salpetersaures Silberoxyd, löst den gelben Niederschlag, welcher halb-überiodsaures Silberoxyd ist, in heifser verdünnter Salpetersäure, und dampft die Lösung in der Wärme so weit ab, bis das einfach-überiodsaure Silberoxyd krystallisirt ist. Nach Entfernung der Mutterlauge, welche salpetersaures Silberoxyd hält, behandelt man das einfach-überiodsaure Silberoxyd mit kaltem Wasser, welches die Hälfte der Säure entzieht, filtrirt und dampft ab. MAGNUS u. AMMERMÜLLER. — 2. Man löst das Natronsalz in der möglich kleinsten Menge gelinde erwärmter verdünnter Salpetersäure, schlägt aus der Lösung durch salpetersaures Bleioxyd überiodsaures Bleioxyd nieder, und zersetzt den gewaschenen und in Wasser vertheilten Niederschlag durch Digestion mit einer nicht ganz hinreichenden Menge von Schwefelsäure. Ueberschuss der Schwefelsäure bleibt der Ueberiodsäure beigemischt, und hindert ihr Krystallisiren; Ueberschuss des überiodsauren Bleioxyds schadet nichts, theilt der Flüssigkeit kein Blei mit. Man giefst die Flüssigkeit vom schwefelsauren Bleioxyd blofs ab, weil das Filtrirpapier einen Theil der Säure zu Iodsäure reduciren könnte. Die Auflösung, bei gelinder Wärme abgedampft, liefert wasserhaltende Krystalle, welche bei 160° ihr Krystallwasser verlieren. BENCKISER.

Eigenschaften. Weifse Masse, in der Hitze schmelzbar.

Berechnung.				Maafs.
J	126	69,23	Joddampf	2
7 O	56	30,77	Sauerstoffgas	7
JO^7	182	100,00		

(2 . 789,75 + 7 . 100 = 2279,50. Nach BERZELIUS.)

Zersetzungen. 1. Sie verwandelt sich, nach BENCKISER bei 188 bis 190°, unter starker Sauerstoffgasentwicklung in Iodsäure, die bei stärkerm Erhitzen in Sauerstoffgas und Ioddampf zerfällt. — 2. Sie zersetzt sich mit Salzsäure in Chlor, Wasser und Iodsäure ($JO^7+2HCl=JO^5+2HO+2Cl$). MAGNUS u. AMMERMÜLLER. — 3. Die wässrige Lösung der Säure hält das Kochen

ohne Zersetzung aus. Sie oxydirt in der Wärme den Phosphor zu Phosphoroxyd und Phosphorsäure; sie gibt mit Zink Zinkoxyd und Iod, mit Eisen Eisenoxyd-Oxydul und Iod, mit Kupfer iodsaures Kupferoxyd, und mit Quecksilber Quecksilberoxydul und Iod. Essigsäure oder Ameisensäure und, langsamer, Kleesäure oder Weinsäure scheiden aus der Lösung beim Kochen Iod, unter Bildung von Wasser und Kohlensäure; Weingeist und Aether wirken nicht zersetzend. BENCKISER.

Verbindungen. — a. Mit Wasser. — α. *Krystallisirte Ueberiodsäure.* Farblose, luftbeständige Krystalle, welche schiefe rhombische Säulen zu sein scheinen, bei **130°** ohne Zersetzung schmelzend, beim Erkalten krystallisch erstarrend. BENCKISER. — β. Die Säure löst sich leicht in Wasser, und zerfliefst schnell in feuchter Luft. BENCKISER.

b. Mit Salzbasen. *Ueberiodsaure Salze, Oxiodates.* Es gibt einfach- und halb-saure Salze. Die einfach sauren Salze gehen beim Glühen unter Sauerstoffgasentwicklung in Iodmetall über, die halbsauren in ein Gemenge von Iodmetall und Metalloxyd oder Metall. Das einfach überiodsaure Natron verliert bei schwächerm Glühen blofs 6 At. Sauerstoff (S. 680), bei stärkerem die übrigen 2 Atome. Ohne Zweifel verpuffen sie mit brennbaren Körpern. — Die meisten Salze lösen sich schwierig oder nicht in Wasser. Die Auflösung des einfachsauren Natronsalzes fällt aus Baryt-, Kalk-, Blei- und Silber-Salzen halb-überiodsaure Salze, während die Flüssigkeit sauer wird, und der Silberniederschlag ist hellgelb und färbt sich, mit Wasser erwärmt, schwarzroth. In verdünnter Salpetersäure sind alle überiodsaure Salze ziemlich leicht löslich. BENCKISER.

c. Die Säure löst sich ziemlich leicht in Weingeist und Aether. BENCKISER.

Iod und Wasserstoff.

A. *Hydriodige Säure.* HJ^2.

Iodhaltendes Hydriod, Acide hydriodique ioduré.

Bildet sich beim Zusammenbringen der wässrigen Hydriodsäure mit überschüssigem Iod; beim Aussetzen derselben an die Luft, deren Sauerstoff der Hydriodsäure einen Theil ihres Wasserstoffs entzieht; beim Zusammenbringen von Iod mit Papier und andern organischen Verbindungen, welchen das Iod den Wasserstoff schwierig entzieht, und beim Zusammenbringen von überschüssigem Iod mit allen Wasserstoffverbindungen, welche mit weniger Iod Hydriod liefern.

Nicht für sich bekannt.

Berechnung.

2 J	252	99,60
H	1	0,40
HJ^2	253	100,00

Sofern nach BAUP (*J. Pharm.* 9, 40) wässrige Hydriodsäure oder wässriges hydriodsaures Kali oder Zinkoxyd, mit Iod zusammengebracht, davon gerade soviel auflösen, als sie bereits enthalten.

Verbindungen. a. Mit Wasser. *Wässrige hydriodige Säure.* Sie wird auf die eben angeführte Weise erzeugt, und stellt eine dunkelbraune Flüssigkeit vom Geruch des Iods und von schwachsaurem Geschmack dar. Beim längern Aussetzen an die Luft, deren Sauerstoff allmälig den Wasserstoff aufnimmt, setzt sie nach PLISSON, JOSS (*J. pr. Chem.* 1, 135) und MARCHAND (*Pogg.* 31, 540) krystallisirtes Iod ab.

b. Mit Salzbasen. *Hydriodige Salze.* s. Iodmetalle.

B. Hydriodsäure. HJ.

Hydriod, Iodwasserstoffsäure, Acide hydriodique, Acide iodhydrique; als Gas: *Hydriodsaures Gas, Hydriodgas, Iodwasserstoffgas, Gas acide hydriodique, Gas acide iodhydrique.*

Bildung. 1. Wenn man Wasserstoffgas mit Ioddämpfen durch eine glühende Porcellanröhre leitet. GAY-LUSSAC. Nach BLUNDELL (*Pogg.* 2, 216) bewirkt Platinschwamm die Verbindung bei gewöhnlicher Temperatur. — 2. Das Iod hat nach dem Sauerstoff, Fluor, Chlor und Brom die gröfste Affinität zum Wasserstoff, und entzieht daher denselben den meisten Verbindungen des Wasserstoffs, namentlich dem Phosphorwasserstoff, dem Hydrothion, dem Ammoniak und vielen organischen Verbindungen, wie Weingeist, Aether, flüchtigen Oelen, um mit demselben Hydriod zu erzeugen. GAULTIER, COLIN. — 3. Das Iod zersetzt das Wasser auch in der Glühhitze nicht, oder erzeugt damit höchstens eine Spur von Iodsäure und Hydriod. GAY-LUSSAC. Ist aber zugleich ein Stoff vorhanden, der sich den Sauerstoff des Wassers anzueignen strebt, so entsteht häufig Hydriod. Wasser und Iod bilden daher mit Phosphor Hydriod und phosphorige Säure, GAY-LUSSAC; mit unterphosphoriger Säure (immer neben Hydriod) phosphorige Säure, DULONG; mit schwefliger Säure, jedoch nur bei Gegenwart von viel Wasser, Schwefelsäure, während bei der Concentration der Flüssigkeit schweflige Säure und hydriodige Säure entstehen, und trocknes Hydriodgas und schwefligsaures Gas gar nicht auf einander wirken, SOUBEIRAN (*J. Pharm.* 13, 421); mit schwefligsauren Salzen bei grofser Verdünnung schwefelsaure Salze; ähnlich verhalten sich die unterschwefligsauren Salze; mit arseniger Säure Arsensäure; mit Zinnoxydulsalzen Zinnoxydsalze, und mit einigen Metallen Metalloxyd.

Darstellung. 1. *In Gasgestalt.* a. 1 Th. Phosphor und 9 Th. Iod werden, mit wenig Wasser oder wässrigem Hydriod befeuchtet, oder mit feuchtem Glaspulver bedeckt, in einer mit

pneumatischem Quecksilberapparat verbundenen Retorte erwärmt. GAY-LUSSAC. Gegen das Ende des Erhitzens kann sich Hydriod-Phosphorwasserstoff sublimiren. — b. 1 Th. Phosphor wird mit 14 Th. Iodkalium, 20 Iod und etwas Wasser erwärmt. Ist die Entwicklung zu heftig, so taucht man den Kolben in kaltes Wasser; nimmt sie ab, so erhitzt man wieder. ($2KJ + 5J + P + 6HO = KO, PO^5 + 6HJ$). MILLON (*J. Pharm.* 28, 299). Die Formel muss lauten ($2KJ + 5J + P + 7HO = 2KO, PO^5 + 7HJ$), GM. — DEVILLE's Methode: (*Ann. Chim. Phys.* 75, 46).

2. *In tropfbarer Gestalt.* Man bringt in das zugeschmolzene Ende einer trocknen Glasröhre Iod mit Wasserstoffschwefel, die sich zu einer gelbbraunen Flüssigkeit vereinigen, und etwas hiervon entfernt, in einer Biegung, sehr wenig Wasser. Bringt man nach dem Zuschmelzen der Röhre die Flüssigkeit mit dem Wasser in Berührung, so zerfällt sie in Schwefel und Hydriod, von dem sich ein grofser Theil verdichtet. KEMP (*Phil. Mag. J.* 7, 444).

Eigenschaften. Das tropfbare Hydriod ist eine gelbliche Flüssigkeit. KEMP. Im Gaszustand ist es farblos; spec. Gew. (S. 248). Röthet stark Lackmus; riecht sehr sauer, dem salzsauren Gase ähnlich; wirkt beim Einathmen sehr erstickend; erzeugt an der Luft starke weifse Nebel; unterhält nicht das Verbrennen und ist nicht brennbar.

Berechnung.				Maafs.	sp. Gw.		Maafs.	sp. Gw.
J	126	99,21	Ioddampf	1	8,7356	=	$\frac{1}{2}$	4,3678
H	1	0,79	Wasserstoffgas	1	0,0693	=	$\frac{1}{2}$	0,0346
HJ	127	100,00	Hydriodgas	2	8,8049	=	1	4,4024

(HJ = 6,24 + 789,75 = 795,99. BERZELIUS.)

Zersetzungen. 1. Ein Gemenge aus Hydriod- und Sauerstoff-Gas verwandelt sich, durch eine glühende Porcellanröhre getrieben, in Wasser und Iod. GAY-LUSSAC. — 2. Folgende Verbindungen treten ihren Sauerstoff an den Wasserstoff des Hydriods ab, Wasser erzeugend und Iod abscheidend: Wässriges Wasserstoffhyperoxyd verwandelt sich damit in Wasser; THÉNARD. Schwefligsaures Gas zersetzt sich mit Hydriodgas in Wasser, Schwefel und Iod ($SO^2 + 2HJ = 2HO + S + 2J$); bei Gegenwart von Wasser wirken beide Säuren nicht auf einander, DUMAS; die beiden Säuren, in wässriger Lösung gemischt, bilden eine um so lebhafter gelbe Flüssigkeit, je concentrirter sie sind, welche sich an der Luft durch Verdunstung von Iod von oben nach unten entfärbt; neuer Zusatz von schwefliger Säure bewirkt wieder gelbe Färbung, doch immer schwächer, und endlich scheidet sich Schwefel ab. SALADIN (*J. Chim. med.* 7, 528). Vitriolöl gibt mit Hydriodgas oder concentrirtem Hydriodwasser Iod, Wasser und schweflige Säure ($SO^3 + HJ = SO^2 + HO + J$), GAY-LUSSAC; bei Wasserzusatz entsteht wieder Schwefelsäure und Hydriod, SOUBEIRAN; also reciproke Affinität (S. 124, unten). Wässrige Iodsäure liefert

mit Hydriod Wasser und Iod (*Schema* 70). Unterchlorige Säure zersetzt das Hydriod sowohl in Gasgestalt, als in der wässrigen Lösung. BALARD. Salpetersäure liefert Iod, Wasser und Stickoxyd. GAY-LUSSAC. Eisenoxydsalze werden durch Hydriod unter Fällung von Iod in Eisenoxydulsalze verwandelt. GAY-LUSSAC. — 3. Chlorgas in kleiner Menge zersetzt das Hydriodgas in salzsaures Gas und Iod ($Cl + HJ = HCl + J$); in gröfserer in salzsaures Gas und Chloriod, z. B. ($4Cl + HJ = ClH + JCl^3$). GAY-LUSSAC. Eben so liefert Brom mit Hydriodgas unter Wärmeentwicklung Hydrobromgas und Iod. BALARD. — 4. Kalium, Zink, Eisen, Quecksilber und andere Metalle werden in diesem Gase zu Iodmetallen, wobei aus 1 Maafs Hydriodgas ½ Maafs Wasserstoffgas in Freiheit gesetzt wird. GAY-LUSSAC. — 5. Mit den meisten basischen Metalloxyden zersetzt sich das Hydriod in Iodmetall und Wasser. Einige dieser Iodmetalle scheiden sich sogleich aus. Daher gibt das wässrige Hydriod mit den Salzen folgender Metalloxyde Niederschläge von Iodmetall, durch folgende Farben ausgezeichnet: Wismuthoxyd braun, Bleioxyd pomeranzengelb, Quecksilberoxydul grüngelb, Quecksilberoxyd scharlachroth, Silberoxyd gelbweifs. Andere Iodmetalle bleiben in der wässrigen Flüssigkeit gelöst, so dass man darin auch Hydriod-Metalloxyd annehmen kann. Mit Metallhyperoxyden, z. B. Braunstein oder Bleihyperoxyd, bildet das Hydriod Iodmetall (oder Hydriod-Metalloxyd), Wasser und freies Iod; z. B. ($PbO^2 + 2HJ = PbJ + 2HO + J$).

Verbindungen. a. Mit Wasser: *Wässrige Hydriodsäure, Hydriodwasser, wässrige Iodwasserstoffsäure.* — Das Wasser absorbirt das Hydriodgas sehr rasch und in grofser Menge. *Darstellung.* 1. Man destillirt Iod mit Phosphor und einer gröfsern Menge Wasser. GAY-LUSSAC. — 2. Man leitet Hydrothiongas unter fleifsigem Schütteln durch in Wasser vertheiltes Iod, bis dieses verschwunden und bis die anfangs braune Flüssigkeit entfärbt ist, und erhitzt das Filtrat zum anfangenden Kochen, um das überschüssige Hydrothion auszutreiben. GAY-LUSSAC. — Da der niederfallende Schwefel das noch nicht gelöste Iod einhüllt, so empfehlen LE ROYER u. DUMAS, Wasser mit Iod zu sättigen, vom unaufgelösten abzugiefsen, das gelöste Iod durch Hydrothion in Hydriod zu verwandeln, diese Flüssigkeit wieder mit Iod zusammenzubringen, welches sich in dem gebildeten Hydriod reichlicher löst, wieder abzugiefsen, wieder Hydrothiongas durchzuleiten, wieder mit Iod zusammenzubringen u. s. f. — Auch kann man nach STRATINGH das Hydrothiongas durch die Auflösung des Iods in 16 Th. Weingeist leiten, dann dieselbe filtriren, mit 32 Wasser verdünnen, und durch Destillation vom Weingeist und der überschüssigen Hydrothionsäure befreien. Hierbei kann jedoch die Säure von der Wirkung des Hydrothions auf den Weingeist ein übelriechendes Product beigemischt erhalten. — 3. Man zersetzt in Wasser gelöstes Iodbaryum genau durch die angemessene Menge verdünnter Schwefelsäure, und filtrirt vom schwefelsauren Baryt ab. GLOVER (*Phil. Mag. J.* 19, 92). — 4. Man schüttelt granulirtes Blei mit Iod und Wasser, bis die Flüssigkeit farblos ist, leitet dann Hydrothiongas durch die-

selbe, und decanthirt. Joss (*J. pr. Chem.* 1, 133). — Die auf eine dieser Weisen erhaltene wässrige Säure kann durch Erhitzen in einer Retorte concentrirt werden.

Das Hydriodwasser ist farblos, hat im concentrirten Zustande ein spec. Gewicht von 1,700; kocht im concentrirten Zustande bei 125 bis 128°, und lässt sich überdestilliren, ohne zuvor Gas zu verlieren. Es riecht, wie das Gas, schmeckt erst stechend, dann zusammenziehend sauer. Concentrirt, raucht es an der Luft. — Zersetzung durch Elektricität (S. 402, unten). Der Luft dargeboten verliert es Wasserstoff und verwandelt sich zuerst schnell in eine braune Lösung von hydriodiger Säure, welche dann langsam völlig unter Absatz schöner Iodkrystalle zersetzt wird (S. 678). Die übrigen Zersetzungen (S. 689, 2, 3, 5). Wenig Chlorwasser macht es braunroth und fällt Iod, mehr Chlorwasser entfärbt es wieder. Das concentrirte Hydriodwasser wird durch Vitriolöl gelb, in der Hitze braunroth unter Abscheidung von Iod und Entwicklung von Ioddämpfen. Das Hydriodwasser bläut Stärkmehl bei Zusatz von Vitriolöl, oder von wenig Chlor, oder Salpetersäure, oder chlorsaurem Kali mit Salzsäure.

b. Mit Phosphorwasserstoffgas.

c. Mit den Salzbasen *hyriodsaure Salze*. s. *Iodmetalle*.

Kohle äufsert selbst in der Weifsglühhitze keine Wirkung auf Iod. H. Davy. — Die Verbindungen des Iods mit Kohlenwasserstoff s. bei den *organischen*.

Iod und Boron.

Ioddampf, über ein glühendes Gemenge von Kohle und Boraxsäure geleitet, gibt wenig gelbes Sublimat, vielleicht *Iodboron*. Inglis.

Iod und Phosphor.

A. *Iodphosphor*. — Die Verbindung erfolgt bei gewöhnlicher Temperatur, und nach Gazzaniga (*Bibl. univ.* 54, 186) sogar bei —24° unter starker Wärmeentwicklung, welche bei Luftzutritt die Entzündung des Phosphors veranlasst. vgl. Traill (*Ed. Phil. J.* 12, 217, auch *Ann. Phil.* 24, 153).

a. 1 Th. Phosphor auf 24 Th. Iod. Schwarze, bei 46° schmelzende Masse, die sich in Wasser mit brauner Farbe (als phosphorige und hydriodige Säure?) auflöst. — b. 1 Th. Phosphor auf 16 Th. Iod. Schwarzgrau, krystallisirt, bei 29° schmelzend; sich in Wasser zu phosphoriger und Hydriod-Säure (und wohl etwas hydriodiger) lösend. — c. 1 Th. Phosphor auf 8 Th. Iod. Pomeranzengelbe Masse, bei 100° schmelzend, bei stärkerer Hitze verdampfbar; löst sich in Wasser zu phosphoriger und Hydriod-Säure unter Entwicklung von Phosphorwasserstoffgas und Fällung von Phosphorflocken. Gay-Lussac.

B. *Iodsaure Phosphorsäure*. — Beide Säuren, in wässriger Gestalt gemischt, liefern eine gelbe, krystallische, sublimirbare Masse. H. Davy. Serullas bezweifelt die Existenz dieser Verbindung.

C. *Hydriod-Phosphorwasserstoff.* 1. Die beiden Gase, in einem Gefäfse möglichst trocken zusammentretend, verdichten sich zu farblosen Krystallen. HOUTON LABILLARDIÈRE (*Ann. Chim. Phys.* 6, 304, auch *Gilb.* 68, 253, auch *N. Tr.* 3, 1, 189). — 2. Man erhitzt in einer Retorte ungefähr gleiche Atome Phosphor und Iod mit wenig Wasser; zuerst entwickelt sich freies Hydriodgas, dann sublimirt sich Hydriod-Phosphorwasserstoff. Wahrscheinlich entsteht hierbei zuerst unterphosphorige Säure, welche mit dem übrigen Wasser in Phosphorsäure und Phosphorwasserstoff zerfällt: ($2P + 2J + 5HO = PO^5 + PH^3,HJ + HJ$); doch beträgt die Ausbeute viel weniger; vielleicht weil sich das meiste Hydriod entwickelt, bevor die Zersetzung der unterphosphorigen Säure vollständig erfolgt ist. — GAY-LUSSAC erhielt zuerst auf diese Art ein weifses Sublimat, in Würfeln krystallisirt, mit Wasser Phosphorwasserstoff entwickelnd, welches er jedoch nicht genauer untersuchte. — SERULLAS (*J. Chim. med.* 8, 6, auch *Schw.* 64, 238, auch *Pogg.* 24, 345) bringt in eine Retorte durch den Tubulus 4 Th. Iod und 1 Th. Phosphor, mit grob zerstofsenem Glas gemengt, befeuchtet das Gemenge mit etwas über ½ Th. Wasser, und verbindet den Retortenhals schnell mittelst eines Stöpsels mit einer langen, durch feuchtes Leinen kühl gehaltenen Glasröhre. Die Entwicklung von Hydriodgas und Hydriod-Phosphorwasserstoff erfolgt sogleich, und wird durch gelindes Erhitzen der Retorte unterhalten. Mittelst einer glühenden Kohle treibt man die in dem Retortenhals sublimirte Verbindung in die Röhre, in welcher sie sich als eine harte Krystallrinde absetzt. Diese wird mit einem scharfen Metallstab abgelöst und durch nochmalige Sublimation in der Retorte mit Röhre gereinigt. Die Menge des erhaltenen Hydriodphosphorwasserstoffs ist höchstens der des angewendeten Phosphors gleich. — H. ROSE (*Pogg.* 24, 151) erhitzt in einer Retorte 1 Th. Phosphor mit 4 Th. Iod und sehr wenig Wasser, oder besser, Hydriodwasser, leitet die Dämpfe in eine lange Glasröhre, und nachdem sämmtlicher Hydriod-Phosphorwasserstoff durch Erwärmen in dieselbe getrieben ist, nimmt er sie von der Retorte ab, leitet einen Strom, durch Chlorcalcium getrocknete, Luft hindurch, um das Hydriodgas auszutreiben, und schmelzt sie an beiden Enden zu.

Grofse, wasserhelle, demantglänzende Krystalle. Nach GAY-LUSSAC und HOUTON LABILLARDIÈRE Würfel, nach H. ROSE (*Pogg.* 46, 636) quadratische Säulen mit abgestumpften Endkanten und Ecken (*Fig.* 34). Die Krystalle lassen sich in verschlossenen Gefäfsen durch gelindes Erwärmen ohne Schmelzung hin und her sublimiren. H. ROSE. Siedpunct ungefähr 80°. BINEAU.

	Berechnung.		H. ROSE.	Nach BINEAU.	Mfs.	sp. Gw.
PH^3	34,4	21,31	20,91	Phosphorwasserstoffgas	½	0,5962
HJ	127	78,69	79,09	Hydriod-Gas	½	2,2012
PH^3,HJ	161,4	100,00	100,00	Hydr.Ph.Wasserst.dampf	1	2,7974

HOUTON LABILLARDIÈRE unterschied 2 Verbindungen, jenachdem leicht oder schwer entzündliches Phosphorwasserstoffgas zur Darstellung (1) angewandt wurde; obgleich sie dieselben Eigenschaften zeigten, so sollte in der erstern 1 Maafs Hydriodgas mit ½ M. leicht entzündlichem und in der letztern mit 1 Maafs schwer entzündlichem Gas verbunden sein. Aber H. ROSE und LEVERRIER (*Ann. Chim. Phys.* 60, 192) zeigten, dass sich auch das leicht entzündliche zu gleichen Maafsen mit dem Hydriodgas vereinigt, und beide Verbindungen ganz identisch sind.

Zersetzungen. Der Dampf lässt sich ohne alle Zersetzung durch eine glühende Röhre leiten, in welcher sich schmelzender Borax befindet. SERULLAS. Nach H. ROSE setzt die Verbindung schon bei gelindem Erhitzen Phosphor ab, welcher die Krystalle bräunlichgelb färbt. — 1. Wasser und wässrige Flüssigkeiten, wie wässriges Ammoniak, Kali, nehmen das Hydriod auf und entwickeln rasch, unter Aufbrausen, das Phosphorwasserstoffgas im schwer entzündlichen Zustande; HOUTON, H. ROSE. Selbst concentrirtes wässriges Ammoniak entwickelt fast immer schwer entzündliches Gas. H. ROSE. An der Luft, besonders an feuchter, zerfliefsen die Krystalle, ebenfalls unter Entwicklung von Phosphorwasserstoffgas. H. ROSE. — 2. Ammoniakgas bildet Hydriod-Ammoniak, eben so viel Maafse Phosphorwasserstoffgas austreibend, als Maafse Ammoniak verschluckt werden. HOUTON. — 3. Vitriolöl zersetzt die Verbindung rasch unter gleichzeitiger Entwicklung von Hydrothion- und schwefligsaurem Gas, die sich wechselseitig zersetzen, und unter Abscheidung von Schwefel, Phosphor und Iod, während das Vitriolöl noch eine Säure des Phosphors und, sich dann auch noch zersetzendes, Hydriod aufgelöst enthält. SERULLAS. — 4. Iodsäure, Bromsäure, Chlorsäure und Salpetersäure und die trocknen Salze der 3 erstern Säuren entflammen den Hydriod-Phosphorwasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur; salpetersaures Silberoxyd wirkt heftig ein, unter starker Wärmeentwicklung und Bildung von Iodsilber und phosphorsaurem Silberoxyd; Ueberchlorsäure, überchlorsaures Kali und Salpeter zersetzen die Verbindung nur in der Wärme und langsam. SERULLAS. — 5. Silberoxyd verwandelt sich damit unter Wärmeentwicklung in Iodsilber und entwickelt leicht entzündliches Phosphorwasserstoffgas. Einfach-Bromquecksilber zerfällt damit in Iodquecksilber und Hydrobrom-Phosphorwasserstoff, dem jedoch noch Hydriod-Phosphorwasserstoff beigemengt ist. Einfach-Chlorquecksilber liefert Iodquecksilber, salzsaures Gas und Phosphorwasserstoffgas. Cyanquecksilber oder Cyankalium zerfallen damit in Iodmetall, Blausäure und Phosphorwasserstoffgas. SERULLAS. — 6. Mit erhitztem absoluten Weingeist zerfällt die Verbindung in Hydriodnaphtha und Phosphorwasserstoffgas. Auch zersetzt sie sich mit weinschwefelsaurem Weinöl. SERULLAS. — Nicht zersetzt wird der Hydriod-Phosphorwasserstoff durch Sauerstoff-, kohlensaures, Hydrothion- und salzsaures Gas, und durch Quecksilber, HOUTON; dessgl. nicht durch erhitzten Eisessig. SERULLAS.

Iod und Schwefel.

A. *Iodschwefel.* — 1. Der Schwefel verbindet sich mit dem Iod beim Erhitzen, auch unter Wasser, und zwar unter schwacher Wärmeentwicklung. GAY-LUSSAC. — 2. Wässriges Hydriod gibt mit Chlorschwefel Salzsäure und einen

Niederschlag von Iodschwefel. INGLIS. — 3. Aus wässrigem Dreifach-Chloriod fällt Hydrothion einen zinnoberrothen Iodschwefel. GROSOURDY (*J. Chim. med.* 9, 429).

Die nach (1) erhaltenen Verbindungen sind schwarzgrau, glänzend, von strahligem Bruche, dem rohen Spiefsglanz ähnlich, unter 60° schmelzbar. GAY-LUSSAC. Bei abgehaltener Luft erhitzt, lassen sie nach GAY-LUSSAC reines Iod verdampfen, nach H. ROSE (*Pogg.* 27, 115) Iodschwefel, welcher 11,24 Proc. Schwefel hält. Sie lösen sich nicht in Wasser. GAY-LUSSAC. Weingeist zieht in einigen Monaten alles Iod aus. INGLIS.

1 Th. Schwefel auf 9 Th. Iod: Riecht schwach nach Iod. — 1 Th. (1 At.) Schwefel auf 7,9 Th. (1 At.) Iod: Grauschwarz, blättrig strahlig, riecht schwach nach Iod. — 1 Th. (2 At.) Schwefel auf 4 Th. (1 At.) Iod: Ausgezeichnet krystallisch. — 1 Th. Schwefel auf 1 oder ½ Th. Iod: Dichtere Massen, beim Aussetzen an die Luft bleich werdend. N. E. HENRY (*J. Pharm.* 13, 403).

B. *Schwefelsaures Iod.* Wasserfreie Schwefelsäure gibt mit Iod eine grünblaue Flüssigkeit. BUSSY. Die Verbindung ist bald braun, bald grün, bald blau; die grüne und blaue Farbe sind vorübergehend, die braune ist dauernd. FISCHER (*Pogg.* 16, 121). — Die Verbindung mit der kleinsten Menge Schwefelsäure ist braun, mit mehr blau und mit noch mehr grün. WACH. — Schmelzt man eine gekrümmte Glasröhre zu, deren einer Schenkel 1 Th. Iod, und der andere 10 Th. wasserfreie Schwefelsäure enthält, und erwärmt letztern, so bilden die zuerst übergehenden Schwefelsäuredämpfe mit dem Iod eine zähe braune Verbindung, welche durch Aufnahme der übrigen Schwefelsäure in eine schön grüne Krystallmasse verwandelt wird. Diese schmilzt bei 37° zu einer öligen Flüssigkeit, und erstarrt bei 12,5° zu Faser-Büscheln. Sie kocht in der zugeschmolzenen Glasröhre bei 107,5°; indem hierbei Schwefelsäure überdestillirt, welche sich in dem andern, in einer Frostmischung befindlichen Schenkel als weifse Krystallmasse ansetzt, färbt sich die Flüssigkeit zuerst blau, dann bei weiterm Verlust von Schwefelsäure braun; zuletzt sublimirt sich krystallisches Iod auf die erstarrte Schwefelsäure und läfst sich damit durch Erwärmen wieder zur grünen Verbindung vereinigen. — Auch bei 1 Th. Iod auf 15 Th. Schwefelsäure erhält man eine schön grüne Verbindung, die sich bei der Destillation auf dieselbe Weise verhält. — Hält der eine Schenkel 1 Th. Iod mit 1 Th. Schwefel, der andere 20 Th. trockne Schwefelsäure, so färbt sich der Schwefel bei gewöhnl. Temperatur über Nacht kermesinroth. Erwärmt man dann den Schwefelsäure-Schenkel, während sich der andere in der Kältemischung befindet, so bilden Iod und Schwefel unter kochender Bewegung eine dünne rothbraune Flüssigkeit, welche allmälig braun, dann braungrün wird und krystallisirt. Aus der Kältemischung genommen, verwandelt sie sich in 4 Wochen in eine schön grüne Flüssigkeit, in der Kälte krystallisirend (wohl schwefelsaures Iod mit schwefliger Säure), aus der sich tropfbare schweflige Säure abdestilliren läfst, die aber mit dem Rückstand wieder mischbar ist. WACH (*Schw.* 50, 37). — Aus der Lösung in heifser verdünnter Schwefelsäure krystallisirt das Iod beim Erkalten in Nadeln.

C. *Schwefelsaures Hydriod?* — Wasserfreie Schwefelsäure absor-

birt reichlich Hydriodgas und zerfliefst damit zu einer braunrothen Flüssigkeit. AIMÉ (*J. Pharm.* 21, 88; auch *J. pr. Chem.* 6, 79).

D. *Iodhaltender Wasserstoffschwefel.* — Trocknes Iod löst sich in Wasserstoffschwefel mit gelbbrauner Farbe. Die kleinste Menge Wasser zersetzt die Verbindung in Schwefel und Hydriod (S. 689). KEMP.

E. *Iodhaltender Schwefelkohlenstoff.* — Iod löst sich im Schwefelkohlenstoff reichlich mit intenser amethystrother Färbung; schon 0,001 Iod färbt denselben deutlich amethystfarben, und 1/28160 blassrosenroth. LAMPADIUS (*Gilb.* 58, 443 und *Schw.* 31, 253). — Bei sehr viel Iod ist die Verbindung schwarzbraun, dickölig; damit geschütteltes Wasser ist blassviolett und klar, und hält keine Hydriodsäure. ZEISE (*Schw.* 36, 63). — Die in der Wärme gesättigte Lösung lässt beim Erkalten Iod anschiefsen; sie leitet nicht die Elektricität. SOLLY (*Phil. Mag. J.* 8, 132).

Iod und Selen.

Iodselen. Gleiche Atome der beiden Stoffe schmelzen beim Erhitzen leicht zu einer schwarzgrauen Masse zusammen, welcher absoluter Weingeist alles Iod entzieht. TROMMSDORFF (*N. Tr.* 12, 2, 45).

Fernere Verbindungen des Iods.

A. Mit Brom. — B. Mit Chlor. — C. Mit Stickstoff. — D. Mit Ammoniak.

E. Mit den Metallen zu den *Iodmetallen, Iodures metalliques.* Sie bilden sich: 1. Beim Zusammenbringen des Iods mit dem Metall, oft schon bei der gewöhnlichen Temperatur, wie beim Quecksilber; unter Entwicklung von Wärme und bisweilen von Feuer, welches durch den Ioddampf violett gefärbt erscheint. Kalium, Natrium. — 2. Beim Zusammenbringen derjenigen Metalle mit Hydriod, die in der Affinität zum Iod den Wasserstoff übertreffen. — 3. Beim Hinwegleiten des Ioddampfs über in einer Röhre glühende Metalloxyde, deren Metalle, wie Kalium, Natrium, Blei und Wismuth, gröfsere Affinität gegen das Iod, als gegen den Sauerstoff, haben, welcher dabei in Gasgestalt ausgetrieben wird. — 4. Beim Zusammenbringen des Hydriods mit Metalloxyden, wo sich theils bei gewöhnlicher Temperatur (Bleioxyd), theils durch die Krystallisation (Kali), theils beim Erhitzen (Zinkoxyd), trocknes Iodmetall und Wasser erzeugt.

Alle Iodmetalle sind ohne metallisches Ansehen, zum Theil sehr schön gefärbt. Ihr spec. Gewicht ist oft niedriger, als das mittlere spec. Gew. ihrer Bestandtheile. Kalium, Blei, Kupfer, Silber. BOULLAY.

Beim Erhitzen für sich bleiben die meisten Iodmetalle

unzersetzt; Gold, Platin und Palladium verlieren ihr Iod. Bei Luftzutritt geglüht, verwandeln sich die meisten Iodmetalle unter Entwicklung des Iods in Oxyde, jedoch nicht die des Kaliums, Natriums, Wismuths und Blei's. Chlor zersetzt sie in der Glühhitze in Chlormetalle und in Iod oder in Chloriod. H. DAVY. Brom wirkt eben so. Auch Chlorwasser macht aus ihnen Iod frei. Salzsaures Gas zersetzt sie in der Glühhitze in Hydriodgas und Chlormetall. — Concentrirte Schwefel- und Salpeter-Säure und 2fach schwefelsaures Kali zersetzen beim Erhitzen alle Iodmetalle in Iod, welches sich in violetten Dämpfen (die mit Stärkekleister befeuchtetes Papier bläuen) entwickelt, und in schwefel- oder salpeter-saures Metalloxyd. Bei der Salpetersäure entwickelt sich hierbei Untersalpetersäure und bei der Schwefelsäure und dem 2fach schwefelsauren Kali schweflige Säure, und bisweilen auch Hydrothion. Vitriolöl oder 2fach schwefelsaures Kali mit Braunstein, Bleihyperoxyd oder chromsaurem Kali bewirken dieselbe Zersetzung, aber ohne Entwicklung schwefliger Säure (S. 690). — Eine mit Kupferoxyd gesättigte Perle von Phosphorsalz färbt bei Zusatz eines Iodmetalls die Löthrohrflamme schön grün. BERZELIUS. — Iodmetalle, mit Vitriolöl und Schwefelkohlenstoff geschüttelt, färben diesen amethystroth.

Die wenigsten Iodmetalle bleiben mit Wasser unverändert. Wismuth, Blei, Kupfer und mehrere edle Metalle. Einige zerfallen mit Wasser in niederfallendes Oxyd und in wässriges Hydriod, Zinn; oder in eine niederfallende Verbindung von Iodmetall und Metalloxyd und in eine Auflösung von Iodmetall in wässrigem Hydriod, Antimon, Tellur. Die meisten Iodmetalle lösen sich vollständig in Wasser, und ihre Auflösung kann als wässriges Iodmetall oder als wässriges Hydriod-Metalloxyd betrachtet werden. Metalle der Alkalien, Eisen, Kobalt, Nickel u. s. w.

Wässrige Iodmetalle oder *Hydriod-Salze, hydriodsaure Salze, Hydriodates, Iodhydrates,* mit Inbegriff des Hydriod-Ammoniaks. Sie entstehen beim Auflösen eines Iodmetalls in Wasser, beim Zusammenbringen von Iod mit Metall und Wasser, oder von Hydriodwasser mit einem Metalloxyd oder einem Metall, in letzterm Fall unter Entwicklung von Wasserstoffgas. — Sie sind scharf giftig. — Bei abgehaltener Luft abgedampft, lassen sie meistens trockne Iodmetalle, welche sich zum Theil schon vor der völligen Verjagung des Wassers krystallisch ausscheiden; die Hydriod-Erden jedoch zerfallen beim Abdampfen in Erde und verdampfendes Hydriod. Sehr wenig Chlor färbt durch nur theilweise Zersetzung und Bildung eines hydriodigen Salzes die Lösungen gelb oder braun; etwas mehr Chlor, wodurch alles Metall entzogen wird, bildet Chlormetall (oder salzsaures Metalloxyd) und scheidet das Iod ab, welches beigemischten Stärkekleister bläut; noch mehr Chlor verwandelt

das abgeschiedene Iod unter blasserer Färbung der Flüssigkeit in Dreifach-Chloriod, welches Stärkmehl nicht mehr bläut und mit dem gebildeten Chlormetall häufig eine Verbindung eingeht. — Vitriolöl und stärkere Salpetersäure färben die Lösungen gelb und braun, durch Bildung hydriodiger Säure, und scheiden bei gröfserer Menge und Concentration, oder bei höherer Temperatur Iod aus, welches zum Theil in violetten Dämpfen entweicht. Beigemengtes Stärkmehl wird auch bei grofser Verdünnung gebläut; bei Anwendung von Vitriolöl dauerhaft, von Salpetersäure, besonders wenn sie in gröfserer Menge zugesetzt ist, vorübergehend. Hält das Vitriolöl schweflige Säure, welche vorzüglich im rauchenden vorkommt, so bewirkt es keine Bläuung, selbst bei grofsem Ueberschuss. Hält eine iodhaltende Flüssigkeit viel organische Materie, welche mit dem Vitriolöl schweflige Säure bilden kann, z. B. Urin, so muss sie mit Wasser verdünnt werden, wenn sie mit Stärkmehl und Vitriolöl die Bläuung geben soll. Dupasquier (*J. Pharm.* 28, 218). — Hält die Lösung ein iodsaures Salz beigemischt, so bewirken die meisten Säuren Bräunung oder Abscheidung von Iod, weil sie durch ihre Affinität zur Basis die wechselseitige Zersetzung des Hydriods mit der Iodsäure befördern. — Die Abscheidung des Iods und Bläuung des Stärkmehls erfolgt auch, wenn der Lösung, neben Salzsäure, ein Zinnoxyd-, Eisenoxyd- oder Kupferoxyd-Salz oder ein chromsaures Salz zugefügt wird. — Auch wenn man die Lösung des Iodmetalls mit Kleister übergiefst, in erstere den —Pol, in letzteren den +Pol einer kleinen Volta'schen Batterie leitet, erfolgt Bläuung des Stärkmehls in der Nähe des +Drathes, selbst wenn die Flüssigkeit viel mehr Brom- und Chlor-Metall, als Iodmetall gelöst enthält. Steinberg (*J. pr. Chem.* 25, 388). — Hält die wässrige Lösung eines Iodmetalls nur $^1/_{10000}$ Iod, so färbt sie bei Zusatz von Salpetersalzsäure verdünnten Stärkekleister noch stark blau; bei $^1/_{100000}$ Iod ist der Niederschlag violett, bei $^1/_{200000}$ rosenroth und bei $^1/_{500000}$ zeigt sich erst nach einigen Stunden eine blassrosenrothe Färbung. Harting (*J. pr. Chem.* 22, 46). — Hält die Lösung zugleich viel Chlormetall, so lässt sich die blaue Färbung des Stärkmehls durch Salpetersäure schwierig erhalten, weil sich Chloriod bildet; hier dient eine Auflösung von Stärkmehl in wenig kochender verdünnter Schwefelsäure, der Lösung des Hydriodsalzes zugefügt, wozu dann unter Schütteln Chlorwasser in sehr kleiner Menge gefügt wird. Berzelius. — Die wässrigen Hydriodsalze fällen Wismuthoxydsalze braun, Bleioxydsalze pomeranzengelb, Kupferoxydulsalze und auch die Kupferoxydsalze, besonders bei Zusatz von schwefliger Säure, schmutzig weifs, Quecksilberoxydulsalze grüngelb, Quecksilberoxydsalze scharlachroth, Silberoxydsalze gelbweifs, Goldoxydsalze citrongelb, Platinoxydsalze, nach vorangegangener dunkelbraunrother Färbung, braun, und Palladiumoxydulsalze, auch bei sehr grofser Verdünnung schwarz. Alle diese Niederschläge sind Iodmetalle; mehrere derselben lösen sich in einem Ueberschuss des Hydriodsalzes; der Silberniederschlag ist in Salpetersäure und Ammoniak unlöslich.

Die wässrigen Hydriod-Salze, mit Iod zusammengebracht, lösen nach Baup noch eben so viel Iod, wie sie enthalten, und verwandeln sich dadurch in dunkelrothbraune

Flüssigkeiten, welche als wässrige *Mehrfach-Iodmetalle* oder *hydriodigsaure Salze* oder *hydriodige Salze* betrachtet werden können. Doch halten sie diesen Ueberschuss von Iod nur sehr lose gebunden.

Sehr viele Iodmetalle absorbiren Ammoniakgas nach bestimmten Verhältnissen.

Einige Iodmetalle vereinigen sich mit dem Oxyd desselben Metalls zu *Oxiodeten, Oxiodures.* Antimon, Tellur.

Die Iodmetalle sind mit einander verbindbar; diese Verbindungen lassen sich mit BONSDORFF als *Iodsalze* betrachten (S. 466).

E. Das Iod verbindet sich mit mehreren organischen Stoffen, wie mit Stärkmehl, Weingeist, Aether, Oelen, Cyan u. s. w.

NEUNTES CAPITEL.

BROM.

Brom überhaupt:

BALARD. *Ann. Chim. Phys.* 32, 337; auch *Schw.* 48, 61; *Pogg.* 8, 114, 319 u. 461; *N. Tr.* 14, 1, 80; *Kastn. Arch.* 9, 231. — Ferner: *Bibl. univ.* 58, 372; auch *J. pr. Chem.* 4, 165.
LIEBIG. *Schw.* 48, 106; 49, 102.
A. VOGEL. *Kastn. Arch.* 10, 119.
LÖWIG. *Das Brom und seine chemischen Verhältnisse.* Heidelberg 1829. — Ferner: *Mag. Pharm.* 23, 11; 33, 6. — Ferner: *Pogg.* 14, 485. — Ferner: *Repert.* 29, 261.
DELARIVE. *Ann. Chim. Phys.* 35, 160; auch *Pogg.* 10, 307; auch *Kastn. Arch.* 11, 387.
BERZELIUS. *Pogg.* 14, 164.

Vorkommen des Broms:

ASCHOFF. *N. Tr.* 15, 1, 186. — BERTHIER. *Ann. Chim. Phys.* 77, 417; 79, 164. — BLEY. *Br. Arch.* 25, 67. — BOUSSINGAULT. *Ann. Chim. Phys.* 54, 163. — BRANDES. *Br. Arch.* 20, 145. — DAUBENY. *Phil. Mag. J.* 6, 323. — DESFOSSES. *J. Pharm.* 13, 252 u. 533. — EMMET. *Sill. amer. J.* 18, 260. — FICINUS. *Kastn. Arch.* 10, 61. *J. pr. Chem.* 10, 192. — FROMHERZ. *Schw.* 48, 253. — FUCHS u. FIKENTSCHER. *J. pr. Chem.* 5, 321. — GEIGER. *Mag. Pharm.* 16, 207; 17, 57. — C. G. GMELIN. *Kastn. Arch.* 10, 59. — HAYES. *Sill. amer. J.* 20, 161. — HERMBSTÄDT. *Pogg.* 8, 476; 10, 627. — HERMANN. *Schw.* 49, 101. — v. HOLGER. *Zeitschr. Phys. Math.* 9, 75. — JONAS *Br. Arch.* 21, 45. *Ann. Pharm.* 26, 346. — KASTNER. *Kastn. Arch.* 9, 383; 12, 256. — KERSTEN. *Schw.* 49, 490. — LIEBIG. *Kastn. Arch.* 9, 256. *Ann. Pharm.* 41, 145. — LUDWIG.

Zeitschr. Phys. Math. 2, 417. — MEISSNER. *Schw.* 48, 108. *Berl. Jahrb.* 29, 1, 102. — MENZEL u. COCHLER. *Kastn. Arch.* 12, 252; 13, 336. — MERK. *Repert.* 31, 454. — METTENHEIMER. *Schw.* 49, 103. — MORIN. *J. Pharm.* 27, 84. — PLEISCHL. *Zeitschr. Phys. v. W.* 4, 93. — RAGAZZINI. *J. Chim. med.* 11, 360. — SARPHATI. *Repert.* 59, 314. — SCHARF. *J. pr. Chem.* 10, 1. — SPÉCZ. *Pogg.* 10, 510. — STROMEYER. *Kastn. Arch.* 10, 117. *Schw.* 49, 249. — TOROSIEWICZ. *Repert.* 34, 8; 36, 169. — TÜNNERMANN. *Schw.* 49, 249. — A. VOGEL. *Kastn. Arch.* 9, 378. — WALCHNER. *Mag. Pharm.* 17, 56. — WÖHLER u. KINDT. *Pogg.* 10, 509.

Bromsäure: SERULLAS. *Ann. Chim. Phys.* 45, 203. — RAMMELSBERG. *Pogg.* 52, 79; 55, 63; Ausz. *J. pr. Chem.* 22, 364; 25, 225.

Bromphosphor: H. ROSE. *Pogg.* 28, 550.

Hydrobrom-Phosphorwasserstoff: SERULLAS. *Ann. Chim. Phys.* 48, 91; auch *J. Chim. med.* 8, 1; auch *Schw.* 64, 238; auch *Pogg.* 24, 344.

Bromschwefel: H. ROSE. *Pogg.* 27, 111.

Bromselen: SERULLAS. *Ann. Chim. Phys.* 35, 349, auch *N. Tr.* 16, 2, 197; Ausz. *Pogg.* 10, 622.

Brommetalle: SERULLAS. *Ann. Chim. Phys.* 38, 318; auch *N. Tr.* 18, 2, 170; Ausz. *Pogg.* 14, 111. — O. HENRY. *J. Pharm.* 15, 49; auch *N. Tr.* 20, 1, 165; auch *Kastn. Arch.* 16, 138. — BERTHEMOT. *Ann. Chim Phys.* 44, 382; auch *J. Pharm.* 16, 648; auch *Br. Arch.* 37, 322.

Brome, Bromum. — Von βρῶμος, der Gestank.

Geschichte. Von BALARD 1826 in der Mutterlauge des Seewassers entdeckt, und von ihm, LÖWIG und SERULLAS seinen wichtigsten Verhältnissen nach untersucht.

Vorkommen. Als Bromsilber in Mexico, Chili und zu Huelgoeth in der Bretagne. BERTHIER. — Im schlesischen Zinkerz in sehr kleiner Menge. MENZEL u. COCHLER. — Im englischen Steinsalz, in sehr kleiner Menge (*J. Chim. med.* 17, 131).

In folgenden Salzsoolen, wohl in Verbindung mit Natrium, Calcium oder Magnium: Eine Salzquelle der östlichen Pyrenäen. BALARD. — Bex in der Schweiz. MORIN. — Salins im Juradepartement (3840 Th. Mutterlauge halten 1 Th. Brom). DESFOSSES. — Rehme bei Minden. ASCHOFF. — Werl im Herzogthum Westfahlen. KERSTEN. — Lüneburg, Pyrmont, Salz der Helden, Sülbeck und Salzgitter. STROMEYER. — Salzuffeln. BRANDES. — Schönebeck. HERMANN. — Halle an der Saale und Kösen. MEISSNER. — Dürrenberg. MEISSNER, SCHARF. — Kissingen. FUCHS u. FIKENTSCHER. — Nauheim. TÜNNERMANN. — Kreuznach. LIEBIG; 1000 Th. Mutterlauge halten 0,837 Th. Brom, METTENHEIMER. — Rappenau. GEIGER, FROMHERZ. — Wimpfen. FROMHERZ, KASTNER. — Offenau und Jaxtfeld. FROMHERZ. — Dürrheim. FROMHERZ, WALCHNER. — Rosenheim. A. VOGEL. — Halle in Tirol. LUDWIG. — Capo d'Istria. MEISSNER. — Drohobycz und Starosol in Gallizien. TOROSIEWICZ. — Kenahwa in Nordamerica. EMMET. — Hingham in Nordamerica. HAYES. — Einige Salzsoolen der Provinz Antioquia in Neu-Granada. BOUSSINGAULT. — Mancher Salmiak hält Brom, MERK, GEIGER, wohl weil er mit der Mutterlauge bromhaltender Salzsoolen bereitet wurde.

Aufserdem halten folgende Mineralwasser Brom: Therme von Albano. RAGAZZINI. — Quelle von Bourbonne. DESFOSSES. — Beringer Bad am Harz. BLEY. — Ragozy-Quelle bei Kissingen. FICINUS. — Wiesbaden (undeutlich). KASTNER. — Homburg. LIEBIG. — Karlsbad. PLEISCHL. — Püllnaer Bitterwasser. FICINUS. — Kropfwasser von Hall in Oestreich. HOLGER.

Seewasser, Brom haltend: Wasser des Mittelländischen Meeres. BALARD. — Seewasser aus dem Meerbusen von Triest. SPÉCZ. — Nordseewasser. STROMEYER. — Ostseewasser. WÖHLER u. KINDT, KASTNER. — 1 Gallone Seewasser bei Marseille hält 1,26 Gran und bei Neapel oder aus dem Canal 0,915 Gran Brom. DAUBENY. — Auch das Wasser des todten Meeres hält Brom. C. G. GMELIN, HERMBSTÄDT. — Alle Seegewächse des mittelländischen Meeres, so wie der Varec, halten Brom, BALARD; auch die Seepflanzen an der holländischen Küste, SARPHATI. — Auch in Seethieren findet sich Brom; namentlich in *Janthina violacea*, BALARD; in mehreren Arten von *Rhizostoma* und *Cyana*, in *Asterias rubens*, *Crognon vulgare*, *Mytilus edulis* und *Pleuronectes Flesus*, in welchen das Brom viel mehr beträgt, als das Iod, SARPHATI; im Meerschwamm, HERMBSTÄDT, JONAS, und im Schwammstein, HERMBSTÄDT. — Auch gesalzene schottische Häringe halten Brom. JONAS.

Darstellung. 1. Man leitet durch die von den krystallisirbaren Salzen befreite Mutterlauge des Seewassers (oder andern bromhaltenden Wassers) so lange Chlorgas, als die gelbe Färbung der Flüssigkeit noch zunimmt. Das Chlor zersetzt das Brommetall in Chlormetall und freies Brom, oder das Hydrobrom-Metalloxyd in salzsaures Metalloxyd und freies Brom; dieses bewirkt die Färbung; ein Ueberschuss von Chlor würde dasselbe, unter Entfärbung der Flüssigkeit, in Chlorbrom verwandeln, und ist daher zu vermeiden. Man schüttelt die Flüssigkeit mit Aether, welcher sich durch Aufnahme des Broms hyacinthroth färbt, decanthirt ihn, entzieht ihm durch concentrirtes wässriges Kali das Brom (worauf er wieder zur Behandlung der vorigen, so wie frischer Flüssigkeit angewandt werden kann), dampft die Flüssigkeit, welche Bromkalium (oder hydrobromsaures Kali) und bromsaures Kali hält, zur Trockne ab (glüht den Rückstand, um den zugleich gebildeten Bromkohlenstoff zu zerstören, LÖWIG), mengt den Rückstand mit (⅓, LÖWIG) Braunstein, destillirt ihn mit (1, LÖWIG) Vitriolöl, das mit seinem halben Gewicht Wasser verdünnt ist, in eine Vorlage, in deren Wasser der Hals der Retorte taucht, trennt das Brom von der darüber stehenden wässrigen Flüssigkeit, und entwässert es völlig durch Destillation über Chlorcalcium. — Hält die Flüssigkeit, aus der das Brom erhalten werden soll, zugleich ein Iodmetall, so hat man aus ihr zuerst durch ein Kupferoxydsalz das Iod als Iodkupfer zu fällen. BALARD.

2. Man entwickelt in der Mutterlauge selbst, welche man durch Krystallisation und andere Mittel möglichst von andern Salzen befreit hat, das Chlor, welches das Brom auszutreiben hat, indem man sie mit Braunstein und Salzsäure, oder, wenn sie genug Chlormetall hält, mit Braunstein und Schwefelsäure in einem Destillirapparat erwärmt. Das hierbei übergehende Brom wird weiter gereinigt. Diese Methode eignet sich als ökonomischer vorzugsweise zur Darstellung im Großen, während Weise 1 besonders zur Auffindung des Broms dient.

a. Man kocht 6 Mutterlauge der Soole von *Salins*, welche Brommagnium, Chlornatrium, Chlormagnium schwefelsaures Natron hält, mit Kalkmilch, aus 1 Kalk bereitet, dampft das Filtrat wiederholt

ab, so lange es Krystalle liefert, und destillirt die zuletzt bleibende Mutterlauge mit Salzsäure und Braunstein. DESFOSSES (*J. Pharm.* 13, 252). — Man kann die durch Kalk zersetzte Flüssigkeit noch mit schwefelsaurem Natron versetzen, vom Gyps scheiden, und durch Krystallisation vom meisten Kochsalze befreien. LÖWIG.

b. Man destillirt 240 Schönebecker Mutterlauge in einer Glasretorte mit 3 Braunstein und 4 Vitriolöl, das mit 2 Wasser verdünnt ist, während sich in der Vorlage wässriges Kali befindet, dampft diese Flüssigkeit ab, und destillirt das zurückbleibende Gemenge von bromsaurem Kali, Bromkalium und Chlorkalium mit Braunstein und Schwefelsäure, wo das Brom übergeht. — Oder besser, um zuvor die meiste Salzsäure zu entfernen, erhitzt man die Mutterlauge zuerst blofs mit Schwefelsäure, welche die Salzsäure und, bei schicklicher Behandlung (d. h. bei nicht zu grofser Menge, LÖWIG), fast gar kein Hydrobrom austreibt, trennt die gebildeten schwefelsauren Salze durch Krystallisation, und destillirt die übrige Flüssigkeit mit Vitriolöl und Braunstein. HERMANN (*Schw.* 49, 101; *Pogg.* 13, 175; 14, 625).

c. Man dampft die Mutterlauge der Kreuznacher Salzsoole in eisernen Kesseln auf $1/3$ ab, giefst sie nach einigen Tagen von den angeschossenen Salzen ab, verdünnt sie mit Wasser, schlägt aus ihr durch Schwefelsäure den Kalk nieder, trennt sie vom gefällten Gypse durch Durchseihen und Auspressen, dampft sie bis zur Trockne ab, löst den Rückstand in gleichviel Wasser auf, wobei wieder Gyps zurückbleibt, und destillirt sie dann mit Braunstein und Salzsäure, die im Ueberschuss angewendet werden können, ohne dass Chlorbrom entsteht. LÖWIG. — MOHR (*Ann. Pharm.* 22, 66) erhitzt 4 Quart Kreuznacher Mutterlauge, 1 Unze Braunstein und 6 Unzen concentrirte käufliche Salzsäure in einem kurzhalsigen Kolben, mit langer, enger, gläserner Kühlröhre verbunden, bis die Dämpfe im Kolben farblos erscheinen; in dieser Zeit geht zwar Salzsäure, aber noch kein Chlor über, weil die Flüssigkeit nicht concentrirt genug ist.

d. Nachdem aus der Mutterlauge des Varecs nach BARRUELS Weise (S. 677, 3) das Iod durch Fällung mit Chlor gewonnen wurde, wird die übrige Flüssigkeit mit Braunstein und Vitriolöl (auf 156 Mutterlauge 4 Braunstein und 3 Vitriolöl) in einer Glasretorte destillirt, die mit Vorstofs, Vorlage, und, mittelst einer Schenkelröhre, mit einem Cylinder von Glas ohne allen Kitt verbunden ist. Man erhitzt bis zum Kochen, bis sich keine rothe Dämpfe mehr entwickeln, und treibt zuletzt durch gelindes Erwärmen der Vorlage alles Brom in den gut abgekühlten Cylinder. Der Rückstand wird mit Braunstein und Schwefelsäure geprüft, ob er frei von Brom ist. BARRUEL, BUSSY (*J. Pharm.* 23, 19; auch *J. pr. Chem.* 13, 251). — Eben so verfährt BALARD, nur fängt er den Bromdampf in einem Bleigefäfse auf, welches mit Eisenstücken gefüllt ist, und stellt aus dem so erhaltenen Bromeisen das reine Brom dar. LUTRAND (*J. Pharm.* 23, 184).

Dem Brom ist meistens etwas Chlor beigemischt, welches sich durch Waschen mit viel Wasser nur zum Theil entfernen lässt. BERZZLIUS.

Eigenschaften. Gefriert bei — 19°, LÖWIG, bei — 18 bis 20°, SERULLAS, bei — 25°, LIEBIG, zu einer gelbbraunen, spröden, krystallisch-blättrigen Masse, die an manchen Stellen bleigrau ist. Bei gewöhnlicher Temperatur sehr dünne Flüssigkeit von 2,966, BALARD, 2,98 bis 2,99 bei 15°, LÖWIG, spec. Gewicht. — Bei auffallendem Lichte braunroth, fast schwarz, bei durchfallendem mit hyacinthrother Farbe durchsichtig, BALARD; gröfsere Massen lassen das Tageslicht nicht durch, dagegen das Sonnen- und das

Kerzen-Licht, mit rother Farbe. Löwig. — Leitet nicht die Elektricität. Balard, De la Rive, Solly. — Verdampft schnell an der Luft, siedet bei 47°, Balard, bei 45°, Löwig, und verwandelt sich in einen gelbrothen Dampf von der Farbe des Untersalpetersäuredampfs. — Von sehr starkem und widrigen, dem Chloroxyd etwas ähnlichen Geruche, der sich an Gegenstände, die der Dampf durchdringt, auf einige Tage befestigt. Wirkt als Dampf eingeathmet minder schädlich, als Chlorgas, und lässt sich, mit viel Luft gemengt, ohne alle Beschwerde einathmen; doch verursachen gröfsere Mengen Beklemmung, Husten, Schwindel, Nasenbluten, vermehrte Secretion der Schleimmembran und zuletzt Kopfweh, welche Zufälle höchstens 6 Stunden dauern, und durch Ammoniak und Weingeist, nicht durch Hydrothion gemildert werden. Löwig. — Schmeckt sehr scharf, brennend, zusammenschrumpfend und widrig. Balard, Löwig. — 1 Tropfen Brom, einem Vogel durch den Schnabel gegeben, tödtet denselben. Balard. — Das Brom ertheilt, in kleiner Menge auf die Haut wirkend, eine vorübergehende gelbe, in gröfserer Menge eine von heftigem Jucken begleitete und blofs mit dem Abgehen der Oberhaut verschwindende, erst gelbe, dann braune Färbung, Balard, Löwig. Durchfrisst bei noch gröfserer Menge die Haut sogleich und erregt heftige Entzündung. Löwig. — Zerfrisst Holz, Kork und andre organische Substanzen unter gelber Färbung derselben. Balard. — Zerstört, gleich Chlor, rasch die Farbe der Lackmustinctur und der Indigtinctur, ohne erstere zu röthen. Balard. Zerstört organische Gerüche. Löwig. Färbt Stärkmehl pomeranzengelb. — Eine brennende Kerze erlischt im Bromdampfe, zeigt aber zuvor eine unten grüne, oben rothe Flamme. Balard.

Atomgewicht: 78,4, Berzelius, — 75,76, Löwig, — 75,288, Liebig, — 74,608 bis 75,432, Balard.

Verbindungen des Broms.

Brom und Wasser.

A. *Bromhydrat.* — 1. Man setzt ein Gemenge von viel Brom und wenig Wasser dem Gefrierpuncte des Wassers aus. — 2. Man leitet bei + 4° Bromdampf durch eine mit Wasser befeuchtete Glasröhre. — Nach 1) hyacinthrothe regelmäfsige Oktaeder, nach 2) krystallisch blättrige Masse. Zersetzt sich erst über + 15° in Brom und darüber stehendes wässriges Brom, welche 2 Schichten sich bei 0° wieder zu Hydrat vereinigen. Löwig.

	Berechnung.		Löwig.
Br	78,4	46,56	45,5
10 HO	90	53,44	54,5
Br,10HO	168,4	100,00	100,0

B. *Wässriges Brom*, *Bromwasser*. — 1 Th. Brom löst sich bei 15° in 33,3 Wasser. Die gelbrothe Lösung riecht wie Brom, schmeckt sehr herb, nicht sauer, bleibt noch unter — 20° unverändert, verliert an der Luft, noch schneller beim Erwärmen, das Brom, ohne sauer zu werden, wird dagegen bei der Aufbewahrung, besonders im Sonnenlichte, durch Bildung von Hydrobrom sauer. Löwig.

Brom und Sauerstoff.

Das Brom lässt sich gleich Iod und Chlor nicht unmittelbar mit dem Sauerstoff vereinigen.

A. *Unterbromige Säure.* BrO ?

Das dem des Chlors ähnliche Verhalten des Broms gegen Salzbasen lässt mit grofser Wahrscheinlichkeit vermuthen, das es eine der unterchlorigen Säure, ClO, analoge unterbromige Säure, BrO, gibt, welche mit den Salzbasen ähnliche, durch bleichende Wirkung auf organische Farbstoffe ausgezeichnete Verbindungen bildet. Solche bleichende Flüssigkeiten entstehen, wenn man Brom zu einem überschüssigen wässrigen fixen Alkali fügt, es sei ätzend, oder mit Kohlensäure, oder einer andern schwachen Säure verbunden. Es erzeugt sich hierbei wenig oder gar kein bromsaures Alkali, und es ist in der Flüssigkeit Brommetall und unterbromigsaures Alkali, nebst freiem Alkali anzunehmen. (2 KO + 2 Br = KBr + KO,BrO). Diese Auflösungen riechen nicht nach Brom, sondern den Bleichflüssigkeiten des Chlors ähnlich, entfärben Lackmus und Indig, entwickeln aus Ammoniak Stickgas, entwickeln mit allen Säuren, selbst mit Kohlensäure Brom (KBr + KO,BrO + 2 SO^5 = 2 (KO,SO^5) + 2 Br), und verlieren ihre entfärbende Kraft beim Erhitzen oder Zusatz von überschüssigem Brom, indem dann das unterbromigsaure Salz in Brommetall und bromsaures Salz zerfällt (3 (KO,BrO) = 2 KBr + KO,BrO^5); nur die bleichende Verbindung des Kalks bleibt mit überschüssigem Brom unverändert. — Mit Quecksilberoxyd erzeugt Bromwasser eine wenig lösliche Verbindung von Bromquecksilber mit Quecksilberoxyd und eine Flüssigkeit, welche unterbromigsaures Quecksilberoxyd oder freie unterbromige Säure enthält, und aus welcher sich diese durch Destillation im Vacuum gewinnen lässt. Balard. Nach Gay-Lussac (*Compt. rend.* 14, 951) lässt sich die unterbromige Säure durch Quecksilberoxyd auf dieselbe Weise in Gasgestalt darstellen, wie die unterchlorige. vgl. Fritzsche (*J. pr. Chem.* 24, 291).

B. *Bromsäure.* BrO^5.

Acide bromique. — *Bildung.* 1. Wässriges Brom gibt mit unterchloriger Säure Bromsäure und freies Chlor. — 2. Mit Goldoxyd bildet es bromsaures Goldoxyd und Bromgold. Mit wässrigen fixen Alkalien bildet es, wenn es im Ueberschuss einwirkt, gleich dem Iod und Chlor, 5 At. Brommetall (oder hydrobromsaures Alkali) und 1 At. bromsaures Alkali. — 3. Fünffach-Chlorbrom zerfällt mit den Alkalien in Chlormetall (oder salzsaures Salz) und in bromsaures Salz. Balard. — Das Brom lässt sich durch Chloroxyd, Chlorsäure und concentrirte Salpetersäure nicht oxydiren. Balard, Connell (*N. Ed. Phil. J.* 13, 283).

Noch nicht in reinem Zustande bekannt.

	Berechnung.		Balard.
Br	78,4	66,21	64,69
5 O	40	33,79	35,31
BrO^5	118,4	100,00	100,00

(Br^2O^5 = 2 . 489,17 + 5 . 100 = 1478,3. Berzelius.)

Verbindungen. — a. *Wässrige Bromsäure.* — *Darstellung.* 1. Man fällt in Wasser gelösten bromsauren Baryt durch eine genau entsprechende Menge von Schwefelsäure, und dampft das Filtrat gelinde ab. Balard. — Rammelsberg digerirt 100 Th. bromsauren Baryt mit 240 Th. Wasser und 24 Th. Vitriolöl längere Zeit unter öfterm Umschütteln sehr gelinde; denn bei stärkerm Erhitzen wird etwas Bromsäure zersetzt. Es bleibt immer etwas bromsaurer Baryt unzersetzt, daher fällt man die in der Flüssigkeit bleibende Schwefelsäure durch eine genau angemessene Menge von Barytwasser, und decanthirt, weil das Filter die Flüssigkeit gelb färben würde. Um den unzersetzt gebliebenen bromsauren Baryt nicht zu verlieren, digerirt er ihn mit frischer verdünnter Schwefelsäure, sättigt die decanthirte Flüssigkeit mit kohlensaurem Kalk, dampft ab, und verwandelt den in der decanthirten Flüssigkeit enthaltenen bromsauren Kalk durch Fällen mit kohlensaurem Kali in bromsaures Kali. — 2. Man sättigt kochendes Wasser mit bromsaurem Kali, fügt überschüssige Kieselflusssäure hinzu, filtrirt nach einigem Erhitzen, versetzt das Filtrat so lange mit bromsaurem Kali, als dieses noch in eine gallertartige Masse verwandelt wird, fällt das überschüssige bromsaure Kali durch Weingeist, und lässt das Filtrat bei gelinder Wärme verdampfen. Löwig. — Weingeist lässt sich nicht anwenden, er zersetzt sich mit der Bromsäure heftig unter Bildung von Essigsäure. Serullas, Rammelsberg. Man muss daher das bromsaure Kali mit überschüssiger Kieselflusssäure heifs mischen, nach dem Erkalten filtriren, gelinde abdampfen und nach einigen Tagen nochmals durch Glaspulver filtriren. Serullas. Aber die überschüssige Kieselflusssäure lässt sich selbst durch Abdampfen mit Kieselerde nicht völlig entfernen. Rammelsberg.

Farblose, nach hinreichendem Abdampfen syrupdicke Flüssigkeit, fast geruchlos, von sehr saurem, doch nicht ätzenden Geschmacke, Lackmus stark röthend und nach längerer Zeit entfärbend. Balard. — Röthlich; nicht syrupartig zu erhalten, von eigenthümlichem Geruch, Lackmuspapier röthend, dann schnell entfärbend. Serullas.

Die Säure verdampft sowohl in der Wärme, als im luftleeren Raume einem Theil nach unzersetzt, während der andere sich als Bromdampf und Sauerstoffgas verflüchtigt. Balard. Zersetzt sich schon bei 100° in Bromdampf und Sauerstoffgas, ohne dass unzersetzte Säure übergeht. Rammelsberg. — Sie wird durch Salpetersäure und Schwefelsäure nicht zersetzt, aufser dass Vitriolöl vermöge der Wärmeerzeugung etwas Bromdampf und Sauerstoffgas unter Aufbrausen entwickelt. Die Bromsäure zersetzt sich mit schwefliger Säure in Brom und Schwefelsäure; mit Hydrothion in Wasser, Brom und Schwefel; mit Hydriod in Wasser und Bromiod; mit Hydrobrom in Wasser und Brom;

mit Salzsäure in Wasser und Chlorbrom. Aehnlich verhalten sich die Salze dieser Säuren. BALARD. Weingeist und Aether zersetzen die Säure rasch unter Wärmeentwicklung und Essigsäurebildung. SERULLAS. — Die wässrige Bromsäure gibt mit concentrirten Bleilösungen einen weifsen, in mehr Wasser löslichen Niederschlag, und fällt auch die verdünnten Quecksilberoxydul- und Silberoxyd-Salze weifs. BALARD.

b. *Die bromsauren Salze, Bromates,* erhält man: 1. Wenn man die Salzbasen unmittelbar mit wässriger Bromsäure vereinigt. — 2. Man fügt zu einem wässrigen fixen Alkali so lange Brom, als dessen Farbe verschwindet, und scheidet das schwieriger lösliche bromsaure Alkali vom leichter löslichen Brommetall (oder hydrobromsaurem Alkali) durch Krystallisiren. — 3. Man löst Chlorbrom in wässrigem fixen Alkali, und scheidet durch Krystallisiren das bromsaure Alkali vom Chlormetall (oder salzsauren Alkali). 4. Man bringt Brom mit Gold-Oxyd zusammen (S. 703). — Die bromsauren Salze entwickeln in der Glühhitze entweder 6 At. Sauerstoffgas und lassen Brommetall (Kali, Natron, Quecksilberoxyd, Silberoxyd); oder sie entwickeln 5 At. Sauerstoff und 1 At. Bromdampf, und lassen Metalloxyd (Bittererde, Alaunerde, Zinkoxyd). Sie verpuffen sowohl durch Erhitzung, als durch Stofs mit Kohle, Schwefel, Antimon und andern brennbaren Körpern mit so heftigem Knalle, wie die chlorsauren Salze. Ihr Gemenge mit brennbaren Körpern entzündet sich zum Theil durch Vitriolöl. LÖWIG. Für sich mit Vitriolöl übergossen, entwickeln sie Brom und Sauerstoffgas. LÖWIG. Sie werden durch verdünnte Phosphor-, Schwefel-, Salpeter-, Klee- und Essig-Säure bei sehr gelinder Wärme unter Entwicklung von Sauerstoffgas und Freiwerden von Brom zersetzt. BALARD, LÖWIG. Ihre wässrige Lösung wird bei gewöhnlicher Temperatur unter Abscheidung von Brom zersetzt durch schweflige Säure, durch Hydrothion (wobei sich Schwefel abscheidet und Schwefelsäure entsteht, H. ROSE) und durch Hydrobrom; Salzsäure bildet mit ihnen Chlormetall und Chlorbrom. BALARD. Arsenige Säure zersetzt sie nicht. SIMON. Sie lösen sich gröfstentheils in Wasser. Ihre wässrige Lösung fällt die Quecksilberoxydulsalze gelbweifs, in Salpetersäure löslich, und Silberoxyd-Salze weifs, sich am Lichte kaum schwärzend, leicht in Ammoniak, nicht in verdünnter Salpetersäure löslich, und bei grofser Concentration auch die Bleisalze weifs. BALARD, LÖWIG.

Die Darstellung einer *Ueberbromsäure*, BrO^7, gelang RAMMELSBERG auf keine Weise.

Brom und Wasserstoff.

A. *Hydrobromige Säure.*

Acide hydrobromique bromé. — Nur in wässriger Gestalt und in Verbindung mit wenigen Salzbasen bekannt. — Die wässrige Hydrobromsäure löst Brom mit dunkelrother Farbe auf, und entwickelt dasselbe wieder an der Luft oder beim Erhitzen. BALARD. — Die wässrigen Bromalkalimetalle oder hydrobromsauren Alkalien nehmen so viel Brom auf, wie sie bereits enthalten, und bilden eine dunkelrothe Flüssigkeit, welche das überschüssige Brom in der Hitze verdampfen lässt. LÖWIG.

B. *Hydrobromsäure.* HBr.

Hydrobrom, Bromwasserstoffsäure, Hydrobrom-Gas, Acide hydromique.

Bildung. 1. Das Brom verbindet sich mit dem Wasserstoffgase nicht in der Kälte, selbst bei Einwirkung des Sonnenlichts; bringt man dagegen in das mit Bromdampf beladene Wasserstoffgas eine glühende Eisenstange, so bildet sich im Umfange derselben, aber nicht durch die ganze Masse, Hydrobrom. BALARD. — 2. Das Brom zersetzt nicht das Wasser für sich, mit dessen Dämpfen es durch eine glühende Röhre geleitet wird. BALARD. Ist das Brom vorherrschend, und die Porcellanröhre schwach weifsglühend, so erhält man ziemlich viel Sauerstoffgas und Hydrobrom; herrscht der Wasserdampf vor, so erhält man ein farbloses, nach Knoblauch riechendes Gas, mit purpurrother Flamme verbrennend, nicht von Wasser und Kali absorbirbar (?). BOURSON (*Compt. rend.* 13, 1154; auch *Pogg.* 55, 88; auch *J. pr. Chem.* 25, 400). Im Sonnenlichte treibt das Brom aus dem Wasser allmälig Sauerstoffgas aus, Hydrobrom bildend, LÖWIG. Bei Gegenwart eines Körpers, der Affinität gegen den Sauerstoff des Wassers hat, wie Phosphor, unterphosphorige Säure, schweflige Säure, arsenige Säure, Metalle u. s. w., bildet es sogleich Hydrobrom. BALARD. Sogar beim Kochen von Brom mit rauchender Salpetersäure geht ein wenig Hydrobrom über, indem sich die Untersalpetersäure durch den Sauerstoff des Wassers in Salpetersäure verwandelt. CONNELL (*N. Ed. Phil. J.* 13, 283). — 3. Es entzieht den meisten übrigen Wasserstoffverbindungen ihren Wasserstoff, namentlich dem Phosphorwasserstoffgas, dem gasförmigen oder wässrigen Hydrothion und Hydriod, und dem wässrigen Ammoniak. Auch wird es durch flüchtiges Oel und Harz sehr schnell, durch Weingeist und Aether in einigen Tagen, durch fettes Oel und Essig in längerer Zeit in Hydrobrom verwandelt. BALARD.

Darstellung. 1. Man vereinigt Brom mit Phosphor, und erwärmt diese Verbindung in einem Gasentwicklungsapparate mit sehr wenig Wasser. BALARD. — 2. MILLON (*J. Pharm.* 28, 299) erwärmt 1 Th. Phosphor, 12,5 Brom und 7,8

Bromkalium mit wenig Wasser. Das Verfahren und die Berechnung s. (S. 689) bei *Hydriod*. — 3. Man erhitzt Bromkalium mit (3/4, Löwig) Vitriolöl. Hier mengt sich dem Gase leicht, durch Schütteln mit Quecksilber entziehbarer, Bromdampf und schwefligsaures Gas bei, um so weniger, je gröfser die Krystalle des Bromkaliums, und je weniger überschüssig das Vitriolöl ist. Balard. — Das Gas wird über Quecksilber aufgefangen.

Eigenschaften. Farbloses Gas, von sehr stechendem, Husten erregenden Geruch und sehr saurem Geschmack, stark Lackmus röthend, auf der Haut Jucken und Entzündung erregend; an der Luft dickern Nebel, als Salzsäure erzeugend. Balard. Spec. Gew. (S. 249); nach Löwig 2,71.

Berechnung.				Maafs.	Spec. Gew.
Br	78,4	98,74	Bromdampf	1/2	2,71775
H	1	1,26	Wasserstoffgas	1/2	0,03465
HBr	79,4	100,00	Hydrobromgas	1	2,75240

(HBr = 6,24 + 489,15 = 495,39. Berzelius.)

Zersetzungen. Das hydrobromsaure Gas wird nicht zersetzt, wenn man es für sich oder mit Sauerstoffgas gemengt durch eine glühende Glasröhre leitet, oder wenn man in dies Gemeng eine flammende Kerze bringt. — 1. Vitriolöl zersetzt sich mit wässrigem Hydrobrom nur wenig in schweflige Säure, Wasser und Brom; Salpetersäure anfangs langsam, dann rascher, besonders beim Erwärmen, in Untersalpetersäure, Wasser und Brom (also reciproke Affinität, vgl. S. 706, 2); Bromsäure in Wasser und Brom. — 2. Chlorgas bildet mit Hydrobromgas salzsaures Gas, und scheidet das Brom in rothen, sich zu Tropfen verdichtenden Dämpfen ab; bei Ueberschuss von Chlor entsteht Chlorbrom. — 3. Kalium entzieht bei gewöhnlicher Temperatur, Zinn bei schwachem Erhitzen dem Gase das Brom, 1/2 Maafs Wasserstoffgas lassend. Quecksilber wirkt nicht zersetzend. — 4. Blei und Silberoxyd zersetzen das Gas bei gewöhnlicher Temperatur in Brommetall und Wasser; die meisten übrigen salzfähigen Metalloxyde bewirken dasselbe in der Hitze. — 5. Metallsäuren und Hyperoxyde, wie Antimonsäure, Braunstein, Mennige und braunes Bleioxyd zersetzen sich mit der wässrigen Hydrobromsäure in Brommetall oder hydrobromsaures Metalloxyd und in freies Brom. Balard.

Verbindungen. — a. *Wässrige Hydrobromsäure, Hydrobromwasser.* — 1. Das Hydrobromgas wird vom Wasser schnell und reichlich unter Wärmeentwicklung verschluckt, Balard; vom Eis unter Schmelzung desselben. Löwig. — 2. Man fügt zu, in Wasser befindlichem, Phosphor, Brom in kleinen Antheilen, um keine zu heftige Erhitzung zu veranlassen, bis aller Phosphor verschwunden ist, und gewinnt das Hydrobromwasser durch Destillation. Löwig. — 3. Man zersetzt Bromantimon durch eine so grofse Wassermenge, dass kein Antimonoxyd gelöst bleibt. Serullas.

Es bleibt immer Antimon gelöst. Löwig. — 4. Man leitet durch Wasser, welches wenig Brom enthält, Hydrothiongas, fügt wiederholt kleine Mengen von Brom zur Flüssigkeit, so oft das Hydrothion vorwaltend ist, und filtrirt vom gefällten Schwefel ab. Balard. Hier entsteht Bromschwefel, der sich in dicken Nebeln verflüchtigt und mit Wasser in Hydrobrom und schweflige Säure zersetzt. Löwig. — 5. Man destillirt 1 Th. Bromkalium mit ¾ Vitriolöl und 12 Wasser, und befreit das Destillat durch Aussetzen an die Luft vom überschüssigen Brom. Löwig. — 6. Man zersetzt in Wasser gelöstes Brombaryum durch die angemessene Menge von verdünnter Schwefelsäure und filtrirt. Glover (*Phil. Mag. J.* 19, 92).

Das wässrige Hydrobrom ist farblos; möglichst concentrirt von 1,29 spec. Gew., Löwig, und an der Luft rauchend; von sehr saurem Geschmack. Balard. Die sehr concentrirte Säure kocht unter 100°, und wird dabei unter Verlust von Hydrobromgas schwächer; die schwächere Säure siedet über 100°, und eine sehr schwache wird durch Kochen stärker. Löwig. Die wässrige Säure zeigt die unter 1, 2, 4 und 5 genannten Zersetzungen des Hydrobroms; ihr Gemisch mit Salpetersäure löst Gold und Platin. Balard.

b. *Hydrobromsaure Salze*, s. *Brommetalle.*

Brom uud Phosphor.

A. *Bromphosphor.* Phosphor vereinigt sich mit Brom in einem mit kohlensaurem Gas gefüllten Gefäfse augenblicklich unter Feuerentwicklung, theils Dreifach-, theils Fünffach-Bromphosphor erzeugend. Balard. — Kleine Stücke Phosphor, in das Brom geworfen, bewirken Feuerentwicklung mit gefährlicher Explosion. H. Rose (*Pogg.* 27, 118).

a. *Dreifach-Bromphosphor.* *Protobromure de Phosphore.* — 1. Man bringt zu völlig trocknem Brom nach und nach Phosphor in höchstens ¼ Gran schweren Stücken, bis die Flüssigkeit entfärbt ist, und destillirt die Verbindung vom überschüssig zugesetzten Phosphor ab. Löwig. Um die Explosionen zu verhüten, ist es besser, in eine Flasche mit weiter Oeffnung Brom zu giefsen und darin eine unten verschlossene, trocknen Phosphor haltende Glasröhre aufrecht zu stellen, so dass nach Verschliefsung der Flasche die Bromdämpfe langsam an den Phosphor treten. H. Rose (*Pogg.* 28, 550). — 2. Man leitet Phosphordampf durch Einfach- oder Halb-Bromquecksilber, welches in einer Glasröhre mittelst der Weingeistlampe erhitzt wird, sammelt das Product in einer abgekühlten Vorlage, und befreit es durch Destillation vom überschüssigen Phosphor. Löwig.

Wasserhelle dünne Flüssigkeit, selbst bei — 12° nicht gestehend, sehr flüchtig, an der Luft dicke weifse Nebel verbreitend, vom stechenden Geruch des Hydrobroms, wohl

nur bei Gegenwart von Feuchtigkeit Lackmuspapier röthend. Löwig, Balard.

	Berechnung.		Löwig.		Maafs.
P	31,4	11,78	11,7	Phosphordampf	1
3 Br	235,2	88,22	88,3	Bromdampf	6
PBr^3	266,6	100,00	100,0		

Zersetzungen. 1. Durch Wasser unter starker Wärmeentwicklung in phosphorige Säure und Hydrobromsäure, die sich bei wenig Wasser als Gas entwickelt. Balard. Die Zersetzung erfolgt bei + 8°, selbst bei wiederholtem Schütteln, langsam, bei 25° sehr rasch. Löwig. — 2. Durch Chlor in Chlorphosphor und freies Brom. Balard.

Der Dreifach-Bromphosphor löst noch mehr Phosphor auf, erhält dadurch die Eigenschaft, damit an der Luft in Berührung gebrachte verbrennliche Stoffe zu entzünden, Balard, an der Luft Phosphorhäutchen zu bilden, und bei der Zersetzung durch Wasser Phosphor abzuscheiden. Löwig.

b. *Fünffach-Bromphosphor. Perbromure de Phosphore.* — 1. Sublimirt sich beim Zusammenbringen von Brom mit nicht zu viel Phosphor. Balard. — 2. Man bringt Dreifach-Bromphosphor mit Brom zusammen Löwig. — 3. Das Brom zersetzt den Iodphosphor. Balard.

Citronengelb, fest; krystallisirt nach dem Schmelzen rhomboidalisch, nach dem Subliminen in Nadeln; schmilzt bei mäfsigem Erhitzen zu einer rothen Flüssigkeit, welche bei stärkerem rothe Dämpfe liefert; erzeugt an der Luft dicke, stechend riechende Nebel. Balard.

			Löwig.		Maafs.
P	31,4	7,42	6,8	Phosphordampf	1
5 Br	392	92,58	93,2	Bromdampf	10
PBr^5	423,4	100,00	100,0		

Zersetzungen. 1. Durch Chlor in Chlorphosphor und freies Brom. — 2. Durch erhitzte Metalle in Brommetall und Phosphormetall. Balard. — 3. Durch Kupferoxyd und Quecksilberoxyd in Brommetall und phosphorsaures Metalloxyd. Löwig. — 4. Durch Wasser unter Wärmeentwicklung in Phosphorsäure und Hydrobrom. Balard.

B. *Hydrobrom-Phosphorwasserstoff.* — 1. Man lässt trocknes Phosphorwasserstoffgas und Hydrobromgas zusammentreten. — 2. Man bringt unter eine mit Phosphorwasserstoffgas gefüllte Glocke Bromsilicium, unter Zusatz von wenig Wasser, welches das Bromsilicium in Kieselerde und Hydrobromgas zersetzt. Die Verbindung krystallisirt an den Wandungen der Glocke. Serullas.

Farblose, theils durchsichtige, theils undurchsichtige Würfel. Serullas. Siedpunct ungefähr 30°; spec. Gew. des Dampfes = 1,906. Bineau (*Ann. Chim. Phys.* 68, 430).

Zieht aus der Luft Feuchtigkeit an, und zerfällt mit Wasser unter heftigem Kochen in wässriges Hydrobrom und in schwer entzündliches Phosphorwasserstoffgas. SERULLAS.

				Maafs.	Sp.Gw.
PH^3	34,4	30,23	Phosphorwasserstoffgas	½	0,5962
HBr	79,4	69,77	Hydrobromgas	½	1,3762
PH^3,HBr	113,8	100,00	Hydrobrom-Phosphorwasserst.dpf.	1	1,9724

Brom und Schwefel.

A. *Bromschwefel.* — Der Schwefel löst sich im Brom ohne merkliche Wärmeentwicklung, H. ROSE, zu einer braunrothen öligen Flüssigkeit, heller als Brom, dunkler als Chlorschwefel. Dieselbe verbreitet an der Luft weifse Nebel, dem Chlorschwefel ähnlich riechend, und röthet trocknes Lackmuspapier sehr schwach, feuchtes stark. Sie wird durch kaltes Wasser nur sehr langsam zersetzt, in der Siedhitze oft unter leichter Verpuffung, unter Bildung von Hydrobrom, Hydrothion und schwefliger Säure. Chlor zersetzt sie in Chlorschwefel und freies Brom. BALARD.

Bei gewöhnlicher Temperatur lösen 75 Th. (1 At.) Brom 32 (2 At.) Schwefel auf; in der Hitze mehr, der aber beim Erkalten wieder anschiefst. Die Lösung zersetzt sich mit Wasser, schneller beim Schütteln, in Hydrobrom, Schwefel und schweflige Säure. Bei der Destillation mit Phosphor geht Bromphosphor über und Schwefel bleibt. Destillirt man die Flüssigkeit für sich, so bleibt die Hälfte des Schwefels zurück und das Destillat ist Einfach-Bromschwefel. Dieser ist roth, schwerer als Wasser, leicht verdampfbar, gibt an der Luft dieselben Nebel mit demselben Geruch, wie der Halb-Bromschwefel, schmeckt scharf sauer, heifs und brennend und röthet nicht trocknes Lackmuspapier. Er zersetzt sich mit Wasser auf ähnliche Weise, wird durch Salpetersäure unter heftiger Einwirkung in Hydrobrom und Schwefelsäure verwandelt, zerfällt mit Ammoniak in Schwefel, Stickgas und Hydrobrom-Ammoniak und erzeugt, in Dampfgestalt über glühendes Eisen geleitet, unter Feuerentwicklung Brameisen und Schwefeleisen. LÖWIG.

Das Brom scheint mit dem Schwefel keine proportionirte Verbindungen zu bilden. Destillirt man eine bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte Lösung des Schwefels in Brom theilweise bei sehr geringer Wärme, so hat das Destillat, welches so dunkelroth, wie Brom ist, die Zusammensetzung b; der Rückstand bei etwas stärkerer Hitze, doch noch weit unter seinem Siedpunct weiter destillirt, gibt das Destillat c; in der Retorte bleibt ein durch Bromgehalt schmieriger Schwefel, welcher bei der Destillation ein schmieriges braunes Destillat a liefert. Setzt man das Destillat c einer geringen, allmälig steigenden, nicht bis zum Sieden gehenden, Hitze bei 3mal gewechselter Vorlage aus, so geht zuerst Destillat f über, dann Destillat e, beide von der Farbe des Broms, zuletzt Destillat g, welches etwas gelblicher ist, und es bleibt in der Retorte bromhaltender brauner, schmieriger Schwefel. H. ROSE.

	a	b	c	d	e	f
S	89,57	78,01	74,42	27,59	15,02	9,38
Br	10,43	21,99	25,58	72,41	84,98	90,62
SBr	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

B. *Schwefelsaurer Bromschwefel?* — Eine Auflösung von nur so viel Schwefel in Brom, dass sie noch so flüssig ist, wie Brom, verschluckt reichlich den hineingeleiteten Dampf der wasserfreien Schwefelsäure, ohne Aenderung ihres Aussehens. Bei der Destillation entwickelt das Gemisch keine schweflige Säure, und lässt Schwefel zurück. Das zuerst erhaltene Destillat ist rothbraun, rauchend, und löst sich leicht in Wasser. Die durch freies Brom gelb gefärbte Lösung hält aufserdem Hydrobrom und Schwefelsäure. Das spätere Destillat ist rothbraun und löst sich sehr langsam in Wasser unter Abscheidung von Schwefel; die Auflösung hält Hydrobrom und Schwefelsäure, kein freies Brom. H. Rose (*Pogg.* 44, 327).

C. *Schwefelsaures Hydrobrom?* — Wasserfreie Schwefelsäure absorbirt Hydrobromgas und zerfliefst zu einer rothen Flüssigkeit. Aimé (*J. Pharm.* 21, 88).

D. *Brom-Schwefelkohlenstoff.* Das Brom löst sich sehr leicht im Schwefelkohlenstoff, und wird durch diesen dem Wasser entzogen. Lampadius (*Schw.* 50, 378). — Die rothe Lösung ist schwerer als Wasser, riecht eigenthümlich nach Brom und Schwefelkohlenstoff, und zugleich sehr stechend, und tritt an wässrige Alkalien, nicht an reines Wasser das Brom ab. Löwig. — Sie leitet nicht die Elektricität. Solly.

Brom und Selen.

Brom-Selen. — Beide Stoffe sind nach verschiedenen Verhältnissen mischbar, doch scheint bei 1 Th. Selen auf 5 Th. Brom die dauerhafteste Verbindung zu entstehen. Das Brom vereinigt sich mit gepulvertem Selen schnell, unter lebhaftem Zischen und starker Wärmeentwicklung, und das Gemisch erstarrt augenblicklich zu einer braunrothen, hier und da gelb gefärbten Masse, an der Luft einen Rauch ausstofsend, der ganz wie Chlorschwefel riecht. Die Verbindung verflüchtigt sich beim Erhitzen zum Theil, in Brom und Selen zersetzt, und sublimirt sich zum andern Theil unzersetzt als eine gelbe Masse. Die Verbindung löst sich in Wasser völlig bis auf einige Selenflocken; die farblose Lösung hält Hydrobrom und selenige Säure, und gibt bei Zusatz von Salzsäure einen Niederschlag von Selen [was schwierig erklärbar scheint]. Serullas.

Brom und Iod.

A. *Brom-Iod im Minimum.* — Man bringt Iod mit einer kleinen Menge von Brom zusammen. — Fest; verdampft in rothbraunen Dämpfen, welche sich zu rothbraunen, farrenkrautartig vereinigten Krystallen verdichten. Balard.

B. *Fünffach-Brom-Iod.* — Iod bildet mit überschüssigem Brom eine dunkelbraune Flüssigkeit, Balard, von widrigem Geruch und schrumpfendem Geschmack, Löwig. Sie löst sich ziemlich reichlich in Wasser unter Abscheidung des etwa überschüssigen Iods oder Broms, Löwig;

die braunrothe Lösung hält das Bromiod in unzersetztem Zustande; sie entfärbt daher Lackmus, ohne vorhergehende Röthung; sie liefert mit Alkalien Brommetall (oder hydrobromsaures Salz) und iodsaures Salz, BALARD; und entfärbt sich auch im Sonnenlichte durch Bildung von Hydrobromsäure und Iodsäure. LÖWIG.

Fünffach-Bromiod-Hydrat. — Man setzt ein Gemisch von Fünffach-Bromiod und wenig Wasser einer Kälte unter 0° aus. Braungelbe Spiefse, oft baumförmig vereinigt. Zerfällt über + 4° in Bromiod, und in Wasser, welches etwas Bromiod gelöst behält; in der Kälte vereinigen sich wieder beide Schichten zu Hydrat. LÖWIG.

Fernere Verbindungen des Broms.

A. Mit Chlor. — B. Mit den Metallen zu den *Brommetallen, Bromures métalliques.* Diese erhält man: 1. Beim Zusammenbringen von Brom und Metall. Kalium, Arsen, Antimon und Zinn verbinden sich mit dem tropfbaren Brom unter lebhafter Feuerentwicklung, ersteres sogar unter Verpuffung; Wismuth, Eisen und Quecksilber verbinden sich in der Kälte ohne, in der Hitze unter Feuerentwicklung mit dem Brom; Gold verbindet sich in der Kälte allmälig mit dem Brom, Platin nicht. BALARD, LÖWIG. Bei manchen Metallen ist Erhitzung nöthig. BERTHEMOT. — 2. Mehrere Metalle entziehen dem Hydrobromgas das Brom. (S. 707). — 3. Ueber glühendes Kali, Natron, Baryt oder Kalk geleiteter Bromdampf bildet Brommetall unter Entwicklung von Feuer und Sauerstoffgas; aus kohlensauren Alkalien treibt das Brom zugleich die Kohlensäure aus; das Silberoxyd zersetzt es schon in der Kälte; dagegen zersetzt es in der Hitze nicht das schwefelsaure Kali, die Bittererde, die Zirkonerde und das Zinkoxyd. BALARD. — 4. Mit Hydrobrom zusammengebrachte Metalloxyde zerfallen theils bei gewöhnlicher, theils bei höherer Temperatur in Brommetall und Wasser. — Die Brommetalle sind bei gewöhnlicher Temperatur fest, meist schon bei geringer Hitze schmelzbar und bei höherer meistens verdampfbar. Sie haben grofse Aehnlichkeit mit den Chlormetallen. — Nur wenige Brommetalle (Gold, Platin) verlieren, für sich erhitzt, das Brom. An der Luft geglüht, zerfallen mehrere in Bromdampf und Metalloxyd. BERTHEMOT. Chlor treibt in der Hitze das Brom aus ihnen aus, Chlormetall erzeugend. Salzsaures Gas zersetzt sie in der Glühhitze in Chlormetall und Hydrobromgas vom Volum des salzsauren. Trockne Boraxsäure zersetzt das Bromkalium nicht in der Glühhitze, aufser bei Zutritt von Wasser, wo boraxsaures Kali und Hydrobromgas entsteht. Concentrirte Schwefelsäure und Salpetersäure scheiden aus den Brommetallen, unter Bildung von schwefliger Säure oder Sal-

petergas, Brom aus, zum Theil neben etwas Hydrobrom. BALARD. Mit 2fach schwefelsaurem Kali geschmolzen, entwickeln sie schweflige Säure und Brom. Einer mit Kupferoxyd gesättigten Perle von Phosphorsalz zugefügt, ertheilen sie der Löthrohrflamme dieselbe blaue Farbe, wie die Chlormetalle; doch zieht sich die Farbe mehr ins Grünliche. BERZELIUS. Reine Brommetalle, mit chromsaurem Kali und Vitriolöl destillirt, liefern reines Brom, durch wässriges Ammoniak sich entfärbend; ist ihnen aber Chlormetall beigemengt, so geht zugleich chromsaures Dreifach-Chlorchrom über, welches mit dem Ammoniak eine gelbe Flüssigkeit erzeugt. H. ROSE (*Analyt. Chem.* 1, 415). Im Wasser bleiben wenige Brommetalle unverändert, wie Halb-Bromkupfer, Halb-Bromquecksilber und Bromsilber. Wenige zersetzen sich damit in Metalloxyd und sich lösendes Hydrobrom, jedoch meistens so, dass das Metalloxyd etwas Brommetall zurückhält, und das Hydrobrom etwas Metalloxyd auflöst (Arsen, Antimon, Tellur, Wismuth). Die meisten Brommetalle lösen sich vollständig in Wasser zu Auflösungen, die als wässrige Brommetalle oder als Hydrobrom-Metalloxyde betrachtet werden können.

Wässrige Brommetalle, oder *Hydrobrom-Metalloxyde, Hydrobromates, Bromhydrates.* — Darstellung. 1. Man löst ein Brommetall in Wasser, oder bringt Brom und Metall mit Wasser zusammen. — 2. Man verbindet eine Basis mit wässrigem Hydrobrom. — 3. Man löst gewisse Metalle in wässrigem Hydrobrom, welche dabei Wasserstoffgas, entweder aus der Säure. oder aus dem Wasser, entwickeln. Entweder: ($Zn + HBr = ZnBr + H$), oder: ($Zn + HBr + HO = ZnO, HBr + H$). — Die wässrigen Lösungen des Brom-Calciums, -Magniums, -Mangans und -Zinks reagiren alkalisch. v. BONSDORFF. — Die Hydrobrom-Metalloxyde zerfallen gröfstentheils beim Abdampfen zur Trockne und stärkerem Erhitzen, und oft schon beim Krystallisiren in Brommetall und Wasser; aber einige, wie die Hydrobrom-Erden, entwickeln mit den Wasserdämpfen Hydrobrom und lassen Metalloxyd. Chlor macht aus den Lösungen das Brom frei unter Bildung eines Chlormetalls oder salzsauren Salzes ($KBr + Cl = KCl + Br$; oder: $KO,HBr + Cl = KO,HCl + Br$). Daher färbt Chlorwasser oder Chlorgas die Lösungen gelb oder gelbroth (ohne, in Ueberschuss angewandt, wieder zu entfärben), worauf beim Schütteln mit Aether eine rothgelbe Auflösung von Brom in Aether entsteht, die sich über die gröfstentheils entfärbte wässrige Flüssigkeit lagert; auch färbt das frei gewordene Brom das Stärkmehl oder den Stärkmehlkleister pomeranzengelb. 1 Th. Bromkalium auf 1000 Th. Wasser färbt auf diese Weise den Aether und den Stärkmehlkleister orange; ½ Th. färbt den Aether sehr schwach, den Kleister blass orange; ¼ Th. färbt den Aether nicht mehr und den Kleister schwach gelblich. Ist das Bromkalium mit Iodkalium gemischt, so bleibt die gelb färbende Wirkung des Broms auf das Stärkmehl wegen der bläuenden Wirkung des Iods ganz versteckt. BRANDES (*Schw.* 58, 482). Ein wässriges Brommetall, mit Kupfervitriol gemischt, gibt auf polirtem Silber einen schwarzen Flecken. BERZELIUS. Auch unterchlorigsaure Salze, wie Chlorkalk, setzen das Brom in Freiheit, dessgleichen, besonders in der Wärme, Vitriolöl, Chlorsäure und Salpetersäure. BALARD.

Verdünnte Schwefelsäure scheidet das Hydrobrom gröfstentheils unzersetzt ab, durch Destillation zu erhalten. Löwig. Die Hydrobrom-Salze fällen die Bleioxyd-Salze weifs, die Quecksilberoxydul- und Silberoxyd-Salze gelblichweifs. Das gefällte Bromblei löst sich nicht in viel Wasser (Unterschied von Chlorblei) und das gefällte Bromsilber löst sich nicht in verdünnter Salpetersäure; auch löst es sich nur in concentrirtem Ammoniak Löwig. Eine Lösung von Bromkalium, welche 1 Th. Brom auf 25000 Th. Wasser hält, gibt mit salpetersaurem Quecksilberoxydul Trübung und Niederschlag, mit salpetersaurem Silberoxyd nur sehr schwache Trübung; bei 100000 Th. Wasser ist die Trübung beim Quecksilber noch deutlich, beim Silber erst nach einiger Zeit ein wenig bemerkbar, und bei 200000 Th. Wasser tritt beim Quecksilber nach einiger Zeit Opalisiren ein, beim Silber nicht. Lassaigne (*J. Chim. med.* 8, 520).

— Die Brommetalle vereinigen sich bisweilen mit den Oxyden desselben Metalls zu *Oxybrometen, Oxybromures,* welche jedoch nach starkem Austrocknen noch Wasser enthalten, und entweder als Verbindungen von gewässertem Brommetall mit Metalloxyd, oder als Verbindungen von Hydrobrom-Metalloxyd mit überschüssigem Metalloxyd zu betrachten sind. (Arsen, Antimon, Wismuth).

Viele Brommetalle verbinden sich mit Ammoniak nach bestimmten Verhältnissen.

Elektronegative Brommetalle vereinigen sich mit elektropositiven zu den *Bromsalzen* v. Bonsdorffs.

C. Mit organischen Stoffen, wie Weingeist, Aether, Campher, Stärkmehl; Bestandtheil künstlicher organischer Verbindungen.

ZEHNTES CAPITEL.

CHLOR.

Chlor überhaupt:

Scheele. *Opusc.* 1, 247.
Westrumb. *Crell. Ann.* 1790, 1, 3.
Berthollet. *Mem. de l'acad. d. Sc. à Paris.* 1785, 276; auch *Crell chem. Ann.* 1790, 2, 444. — *Ann. Chim.* 80, 54; auch *Gilb.* 42, 299.
Chenevix. *Nichols. J. of Nat. Phil.* 1802, 171 u. 229; auch *A. Gehl.* 1, 583; Ausz. *Gilb.* 12, 416.

HUMPHRY DAVY. *Schw.* 3, 79, 93, 95, 205 u. 256; auch *Gilb.* 35, 460; 36, 188; 39, 3, 43 u. 90. — Ferner: *Gilb.* 45, 117.

GAY-LUSSAC u. THÉNARD. *Recherches* 2, 93. — *Memoir. d'Arcueil* 2, 357; Ausz. *Gilb.* 35, 8.

GAY-LUSSAC. *Ann. Chim.* 91, 96; auch *Schw.* 14, 79.

BERZELIUS. *Gilb.* 37, 458; 38, 217 u. 227; 42, 288 u. 299.

FRIEDR. Graf v. STADION. Chloroxyd und Ueberchlor-Säure. *Gilb.* 52, 197 u. 339.

H. DAVY u. FARADAY. Tropfbares Chlor. *Phil. Transact.* 1823, 160 u. 198; auch *Ann. Phil.* 5, 304 u. 393; auch *Kastn. Arch.* 1, 89; Ausz. *Schw.* 38, 116.

FARADAY. Chlorhydrat. *Quart. J. of Sc.* 15, 71; auch *Kastn. Arch.* 1, 89; Ausz. *Schw.* 38, 116 u. 301.

Unterchlorige Säure und Bleichsalze: BERTHOLLET. *Stat. chim.* 2, 183; auch *A. Gehl.* 1, 631. — WAGENMANN. *Gilb.* 35, 115. — GEIGER. *Repert.* 15, 40. — *Mag. Pharm.* 8, 79. — ROBIQUET. *J. Pharm.* 10, 93. — GROUVELLE. *Ann. Chim. Phys.* 17, 37; auch *Schw.* 33, 428. — BERZELIUS. *Pogg.* 12, 529. — LIEBIG. *Pogg.* 15, 541. — SOUBEIRAN. *Ann. Chim. Phys.* 48, 113; auch *J. Pharm.* 17, 657; 18, 1; auch *Ann. Pharm.* 1, 257. — BALARD. *Ann. Chim. Phys.* 57, 225; Ausz. *Ann. Pharm.* 14, 167 u. 298; Ausz. *J. pr. Chem.* 4, 152. — MARTENS. *Ann. Chim. Phys.* 61, 193; auch *J. pr. Chem.* 8, 264. — GAY-LUSSAC. *Compt. rend.* 14, 927. — DETMER. *Ann. Pharm.* 38, 31.

Chloroxyd: Graf STADION s. o. — H. DAVY. *Phil. Transact.* 1815, 214; auch *Ann. Chim. Phys.* 1, 76. — GAY-LUSSAC. *Ann. Chim. Phys.* 8, 408.

Chlorsäure: VAUQUELIN. *Ann. Chim.* 95, 91; auch *Gilb.* 52, 295; auch *N. Tr.* 1, 1, 242; 1, 2, 268. — SERULLAS. *Ann. Chim. Phys.* 45, 204 u. 270.

Ueberchlorsäure: Graf STADION s. o. — SERULLAS. *Ann. Chim. Phys.* 45, 270; auch *J. Chim. med.* 7, 97; auch *Pogg.* 21, 164. — *Ann. Chim. Phys.* 46, 294, 297 u. 323; auch *Pogg.* 22, 289. — MITSCHERLICH. *Pogg.* 25, 298.

Salzsäure: WILL. HENRY. *Phil. Transact.* 1800, 188; auch *Scher. J.* 5, 439; Ausz. *Gilb.* 7, 265. — *Phil. Transact* 1812, 238; auch *Gilb.* 47, 337.

Phosgen: J. DAVY. *Phil. Transact.* 1812, 144; auch *Schw.* 3, 429; 9, 199; auch *Gilb.* 40, 220; 43, 296.

Chlorboron: BERZELIUS. *Pogg.* 2, 147. — DUMAS. *Ann. Chim. Phys.* 31, 436; 33, 376.

Chlorphosphor: GAY-LUSSAC u. THÉNARD. *Recherch.* 2, 176. — H. DAVY. *Schw.* 3, 83 u. 98. — *Gilb.* 39, 6. — BERZELIUS. *Ann. Chim. Phys.* 2, 224. — SERULLAS. *Ann. Chim. Phys.* 42, 25; auch *Schw.* 57, 366; auch *Pogg.* 17, 161.

Chlorschwefel: THOMSON. *Nichols. J. of nat. Phil.* 6, 96; auch *N. Gehl.* 6, 332. — *Ann. Phil.* 15, 408; auch *N. Tr.* 5, 2, 322. — H. DAVY. *Elem. d. chem. Theils d. Naturwissenschaft.* 253. — A. BERTHOLLET. *Mem. d'Arcueil* 1, 161; auch *N. Gehl.* 6, 352. — BUCHOLZ. *N. Gehl.* 9, 172. — RIDOLFI. *Schw.* 22, 303. — GAULTIER DE CLAUBRY. *Ann. Chim. Phys.* 7, 213. — DUMAS. *Bullet. Philom. d. Sc.* 1825, 23. — *Ann. Chim. Phys.* 49, 204; auch *Schw.* 65, 81. — H. ROSE. *Pogg.* 21, 431; 24, 303; 27, 107; 42, 517 u. 542. — MARTENS. *J. Chim. med.* 13, 430. — MILLON. *Compt. rend.* 6, 207; auch *J. pr. Chem.* 16, 57. — MARCHAND. *J. pr. Chem.* 22, 507.

Schwefelsaurer Chlorschwefel: H. ROSE. *Pogg.* 44, 291; 46, 167; 52, 69. — REGNAULT. *Ann. Chim. Phys.* 69, 170; 71, 445; auch *J. pr. Chem.* 18, 93; 19, 243.

Chlorselen: BERZELIUS. *Ann. Chim. Phys.* 9, 225.

Chloriod: GAY-LUSSAC. *Ann. Chim.* 91, 5; auch *Gilb.* 49, 8. — SERULLAS. *Ann. Chim. Phys.* 22, 185; 38, 387; 43, 208 (auch *J.*

Chim. med. 6, 336; *Pogg.* 18, 116; *N. Tr.* 21, 2, 256); 45, 59, 199 u. 270; auch *J. Chim. med.* 7, 9 u. 93; auch *Pogg.* 21, 164; 46, 294. — Soubeiran. *J. Pharm.* 23, 49. — Kane. *Phil. Mag. J.* 10, 430; Ausz. *J. pr. Chem.* 11, 250.
Chlormetalle und salzsaure Salze: Val. Rose. Bestandtheilverhältniss. *A. Gehl.* 6, 22. — Gay-Lussac u. Thénard. *Recherches* 2, 94. — H. Davy. *Gilb.* 39, 43. — J. Davy. *Schw.* 10, 311. — A. Vogel. Verhalten zu Schwefelsäure. *Schw.* 32, 51.

Chlorine, Halogen, oxydirte, oxygenirte, dephlogistisirte, entbrennbarte Salzsäure, Bleichsäure; Chlore, Acide muriatique oxigéné; Chlorum, Acidum muriaticum oxygenatum. In Gasgestalt: *Chlorgas, Chlorinegas, oxygenirtsalzsaures Gas, zündendes Salzgas, Gas acide muriatique oxigéné.*

Geschichte. Aus dem seit undenklichen Zeiten bekannten Kochsalze scheinen die Alchemisten zuerst die *wässrige Salzsäure* erhalten zu haben; Priestley entdeckte mit seinem pneumatischen Quecksilberapparate das *salzsaure Gas.* Bei der Behandlung des Braunsteins mit Salzsäure erhielt Scheele 1774 zum ersten Mal das Chlorgas, welches er nach der damaligen Lehre als eine ihres Phlogistons beraubte, also *dephlogistisirte, Salzsäure* ansah. Berthollet zeigte 1785, der eben aufgekommenen antiphlogistischen Chemie gemäfs, dass dieses Chlor als eine mit Sauerstoff verbundene, als eine *oxygenirte Salzsäure* zu betrachten sei, eine bis 1809 allgemein angenommene Meinung. In diesem Jahre zeigten jedoch Gay-Lussac u. Thénard, durch viele Versuche unterstützt, dass sich die chemischen Verhältnisse des Chlors auch aus einer Ansicht entwickeln lassen, nach welcher dasselbe als eine einfache Substanz betrachtet wird. H. Davy war der Erste, welcher 1810 dieser jetzt fast allgemein angenommenen Ansicht den Vorzug und dem *Chlor* seinen jetzigen Namen gab.

Schon Berthollet kannte die durch Farben-zerstörende Kraft ausgezeichneten Verbindungen, welche beim Zusammenbringen von Chlor mit wässrigen Alkalien erhalten werden. Man hielt sie lange für Chloralkalien, bis Berzelius die Ansicht aufstellte, sie seien Gemische von Chlormetall und einem chlorigsauren Alkali, dessen Säure wahrscheinlich 3 At. Sauerstoff auf 1 Chlor enthalte ($4KO + 4Cl = 3KCl + KO, ClO^3$). Balard zeigte 1834, dass die Bleichverbindungen Gemische von Chlormetall und unterchlorigsaurem Alkali sind, und er stellte die *unterchlorige Säure*, ClO, für sich dar. — H. Davy und Graf Stadion entdeckten 1815 gleichzeitig das *Chloroxyd*, oder die *chlorige Säure*, welches schon von Chenevix bemerkt, aber für Chlorsäure gehalten worden war. Berthollet lehrte zuerst einige chlorsaure Salze kennen; welche Chenevix 1802 genauer untersuchte, und aus welchen es Gay-Lussac 1814 zuerst gelang, die wässrige *Chlorsäure* abzuscheiden. — Die 1815 vom Grafen Stadion entdeckte *Ueberchlorsäure* wurde vorzüglich von Serullas genauer untersucht.

Das *Phosgengas* entdeckte John Davy; das *Chlorboron* Berzelius 1824; den *Dreifach-Chlorphosphor* Gay-Lussac u. Thénard 1808; den *Fünffach-Chlorphosphor* H. Davy; den *Chlorschwefel* Hagemann 1781 (*Crell N. Entd.* 4, 74) und Thomson 1804; die Verbindung aus Sauerstoff, Chlor, Schwefel und Kohlenstoff Berzelius u. Marcet 1813; das *Chlorselen* Berzelius; das *Chloriod* Gay-Lussac; das *Chlorbrom* Balard. Die eigenthümlichen Verhältnisse der Chlormetalle untersuchten am Genauesten Gay-Lussac u. Thénard.

Vorkommen. Findet sich in beträchtlicher Menge in den 3 Reichen der Natur, theils als Salzsäure, theils im Salmiak, im Chlor-Kalium, -Natrium, -Calcium, -Magnium, -Blei, -Quecksilber und -Silber und im Salzkupfererze.

Darstellung. 1. *In Gasform.* a. Man erhitzt Braunstein mit concentrirter Salzsäure. (*Schema* 64 oder 73; $MnO^2 + 2HCl = MnCl + 2HO + Cl$; oder: $MnO^2 + 2HCl = MnO,HCl + HO + Cl$). Auf 1 Th. Braunstein ungefähr 4 käufliche Salzsäure. — b. Man erhitzt Braunstein mit Kochsalz und verdünnter Schwefelsäure. (*Schema* 79; $MnO^2 + NaCl + 2SO^3 = MnO,SO^3 + NaO,SO^3 + Cl$). Es sind nöthig 1 At. Braunstein, 1 Kochsalz, und 2 Schwefelsäure, doch ist es gut, ½ At. Schwefelsäure mehr anzuwenden, weil sonst die Zersetzung erst vollständig erfolgt, wenn die Masse trocken geworden ist. Hesse. Auf 1 Th. Kochsalz sind ¾ Th. guter Braunstein und 2 Th. Vitriolöl, mit 1 Wasser verdünnt, zu nehmen; ist der Braunstein Manganoxydhydrat (Mn^2O^3,HO), so kommen auf 1 Th. Kochsalz 1 Braunstein und 2¾ Vitriolöl, mit der Hälfte Wasser verdünnt. Nach Döbereiner (*Schw.* 63, 480) soll 2fach schwefelsaures Natron mit Wasser aus einem Gemenge von Kochsalz und Braunstein erst wenn die Masse trocken geworden ist, Chlor entwickeln und zwar mit sehr viel Chlormangandampf gemengtes. Hesse (*Ann. Pharm.* 3, 61) bestreitet diese Angabe, und auch nach meinen Versuchen gibt ein solches Gemeng noch lange, ehe es trocken ist, reichlich Chlor. Je feiner der Braunstein gepulvert ist, desto vollständiger wird er vor dem Eintrocknen zersetzt.

Das nach a oder b erhaltene Gas kann mit salzsaurem Gas und dem Dampf von Chlormangan gemengt sein. Um es hiervon zu befreien, kann man es waschen, indem man es durch eine Wasser-haltende Flasche (*App.* 43) treten lässt. Man fängt es über heifsem Wasser auf, da es von kaltem zu reichlich verschluckt wird.

2. *In tropfbarer Gestalt.* a. Man bringt Chlorhydrat in eine starke Glasröhre, schmelzt sie zu, und erwärmt sie bis zu 38°. Das Hydrat schmilzt und trennt sich in 2 Schichten; die obere, ¾ betragend, ist Wasser, durch wenig Chlor gefärbt, die untere ist tropfbares Chlor. Ist die Glasröhre schenkelförmig gebogen, so lässt sich das Chlor überdestilliren und so vom Wasser trennen. H. Davy u. Faraday. Man leitet in 20 Gramm, in einem Cylinder befindliches, Wasser zwischen 0 und + 1° Chlorgas, bis das Wasser zu einem steifen Brei geworden ist, lässt von diesem auf einem Filter das überschüssige Wasser ablaufen, presst das Chlorhydrat zwischen oft erneuertem Fliefspapier aus, nimmt es dann mittelst eines hölzernen Spatels vom Filter, zertheilt es auf einer Glasplatte in Streifen, schiebt diese in die, an den Rand der Glasplatte gehaltene, Glasröhre; alles so schnell als möglich, wenig unter 0°, denn bei — 4° friert das Hydrat am Filter fest. Die Glasröhre hat eine Stärke der Wandungen von ½ Linie, ist 3½ Linien weit, und anfänglich 4 Zoll lang. Sie wird vor dem Füllen 2½ Zoll vom zugeschmolzenen Ende etwas ausgezogen. Das Chlorhydrat wird 1½ Zoll hoch mit einem Ladestock fest eingestampft. Man schiebt über sie, dem ausgezogenen Theile zunächst, einen Kork, bringt sie in ein mit Kältemischung gefülltes Gefäfs, so dass der Kork die Mündung desselben schliefst, zieht sie vor der Lampe am ausgezogenen Theil in eine lange Spitze aus, schneidet ab, verdickt vor der Lampe die Wandungen der Spitze, ohne sie zuzuschmelzen, lässt die Röhre erkalten, nimmt sie einige Augenblicke aus der Kältemischung, bringt sie wieder in frische und schmelzt in diesem Augenblick, wo eine Zusammenziehung des Gases in der Röhre statt findet, dieselbe recht dick zu. Biewend (*J. pr. Chem.* 15, 440). — b. Auch lässt sich das durch Vitriolöl getrocknete Chlorgas mittelst starker Compression und Erkältung in den tropfbaren Zustand überführen. H. Davy u. Faraday. — c. Rauchende Salzsäure wird mit Braunstein

in eine gebogene Röhre eingeschmolzen. Bei gewöhnlicher Temperatur bildet sich zwischen Braunstein und Säure eine gelbe Schicht, welche, wenn der leere Schenkel 10° kälter ist, in diesen überdestillirt. NIEMANN (*Br. Arch.* 36, 18). — d. Man füllt den längern Schenkel einer Glasröhre zu $^3/_4$ mit einem innigen Gemenge von, zuvor geschmolzenem, 2fach-schwefelsauren Kali, getrocknetem Kochsalz und Braunstein, bringt hierüber eine 1½ Zoll hohe Schicht von Chlorcalciumstücken, schmelzt dann den leeren kürzern Schenkel zu, und bringt den langen in einen Flintenlauf, den man durch herumgelegte Kohlen erwärmt, während der kurze Schenkel erkältet wird. In diesen geht das tropfbare Chlor über, welches beim Abkühlen des langen Schenkels von dessen Inhalt nicht absorbirt wird. Dies lässt sich im Sommer ausführen. MOHR (*Ann. Pharm.* 22, 162).

Die Röhren, welche tropfbares Chlor enthalten, müssen, wenn, wie bei a, zugleich Wasser zugegen ist, im Dunkeln aufbewahrt werden, weil sonst das Wasser zersetzt und Sauerstoffgas entwickelt wird, welches die Röhren sprengt.

Eigenschaften. 1. *In tropfbarer Gestalt:* Klar, dunkelgrünlichgelb (rein gelb, NIEMANN), sehr flüssig, von 1,33 spec. Gewicht; noch nicht bei —17,8° gefrierend; das Licht etwas schwächer brechend, als das Wasser. H. DAVY u. FARADAY. Leitet nicht die Elektricität, SOLLY, KEMP; greift dabei die Platindräthe nicht an; bleicht trocknes Lackmuspapier. KEMP.

2. *In elastischer Form:* Spannung, spec. Gewicht und lichtbrechende Kraft des Gases (S. 232, 249 u. 90). Das tropfbare Chlor verwandelt sich beim Oeffnen des Gefäfses augenblicklich in Gas bis auf einen Theil, der wegen starker, wohl mehr als —40° betragender, Abkühlung eine Zeitlang unvergast bleibt. FARADAY. Blassgelbes Gas (das dichte, über dem tropfbaren Chlor stehende ist pomeranzen-, nicht grünlich-gelb, MOHR). Gefriert und verdichtet sich in wasserfreiem Zustande noch nicht bei —40°. H. DAVY. — Nicht brennbar; ein Wachslicht brennt darin nur dunkel fort, unter Absatz von viel Rufs; mit glimmendem Dochte hineingebracht, entflammt es sich wieder, TREVELYAN (*Phil. Mag. J.* 3, 72); ein brennendes Holz brennt darin kurze Zeit mit sehr schwacher Flamme fort. — Zerstört im feuchten Zustande die Pflanzenfarben, ohne z. B. Lackmus zuvor zu röthen. Da das trockne Gas nicht auf trocknes Lackmuspapier wirkt, so scheint tropfbarer Zustand nöthig, es sei durch Compression (s. o.) oder durch Wasser. KEMP. Zerstört organische Gerüche und Ansteckungsstoffe. *Antimiasmatische Räucherungen.* — Riecht sehr stechend und erstickend, macht, schon in geringer Menge eingeathmet, Schnupfen, Husten, Beklemmung und Erstickungs-Zufälle, bei öfterem Einathmen Blutspeien und Schwindsucht.

Atomgewicht des Chlors 35,48, H = 1 oder 442,66, O = 1 (das Doppelatom), BERZELIUS; 36 MARIGNAC (*Compt. rend.* 14, 570). LAU-

RENT (*Compt. rend.* 14, 456) hält nach seinen Analysen das von BERZELIUS festgestellte Atomgewicht für das richtige.

Verbindungen des Chlors.

Chlor und Wasser.

A. *Chlorhydrat.* — Chlorgas vereinigt sich schon etwas über 0° mit wenig Wasser zu einer festen Masse. Man erhält die Verbindung rein, wenn man in mit Chlorgas gefüllte Flaschen weniger Wasser bringt, als erforderlich ist, um alles Chlor in Hydrat zu verwandeln, und dieselben einige Tage der Temperatur von 0° aussetzt. — Baumförmig krystallische, blassgelbe, durchscheinende Masse, nach FARADAY ungefähr von 1,2 spec. Gewicht und bisweilen in Nadeln und rhombischen Oktaedern krystallisirt. Bald dendritisch, bald körnig, bald in Krystallen, welche dem regulären System anzugehören scheinen. BIEWEND. Lässt sich von einem Theil der Flasche an den andern sublimiren. FARADAY. Leitet nicht die Elektricität. SOLLY.

	Berechnung.		FARADAY.
Cl	35,4	28,23	27,7
10 HO	90	71,77	72,3
Cl, 10 HO	125,4	100,00	100,0

Bleibt in der zugeschmolzenen Röhre bei + 15,5 (selbst noch bei + 20°, BIEWEND) unverändert; zersetzt sich bei 38° in wässriges Chlor und in Chlor, welches sich als eine besondere tropfbare Schicht abscheidet; beim nachherigen Erkälten bis + 21° (oft erst nahe bei 0°, und in der Ruhe nur theilweise, BIEWEND) vereinigen sich dann beide Schichten wieder zu krystallisirtem Hydrat. FARADAY. An der Luft zerfällt das Hydrat bei sehr schwachem Erwärmen unter Aufbrausen in Chlorgas und wässriges Chlor. — Das Hydrat wirkt auf Ammoniak, Ammoniaksalze und Weingeist, wie das freie Chlor. FARADAY.

B. *Wässriges Chlor, Chlorwasser, liquide oxygenirte Salzsäure.* — Das Wasser nimmt bei der gewöhnlichen Temperatur ungefähr 2 Maafse Chlorgas auf. DALTON. Die Löslichkeit des Chlors in Wasser nimmt von 0° bis + 9° zu, weil sich bei dieser Temperatur das Chlor noch im Zustand des Hydrats befindet, aber von hier an nimmt sie ab und ist bei 100° fast 0. GAY-LUSSAC (*Ann. Chim. Phys.* 70, 407). Während 1 Maafs Wasser bei 15° etwas über 2 M. Chlorgas absorbirt, nimmt mit Chlorkalium gesättigtes Wasser 1/3 weniger auf. DETTMER (*Ann. Pharm.* 38, 35). — Das bei + 6° gesättigte Wasser zeigt ein spec. Gewicht von 1,003. BERTHOLLET. Es ist gelblich, zeigt den Geruch des Chlors, schmeckt nicht sauer, sondern herb. Es gefriert ungefähr bei 0°, und zerfällt dabei nach FARADAY in Chlorhydrat und in Eis, welches frei von Chlor ist. Es zersetzt sich allmälig, besonders am Lichte, in wässrige Salzsäure und in

Sauerstoffgas. — Ob das Chlor als solches sich mit dem Wasser verbindet, oder, nachdem es sich, wenigstens zum Theil, einerseits durch Aufnahme von Wasserstoff aus dem Wasser in Salzsäure, andrerseits durch Aufnahme von Sauerstoff in unterchlorige Säure verwandelt hat, ist schwierig zu entscheiden. Auf jeden Fall zeigt die Flüssigkeit in Geruch und andern Beziehungen dieselben Verhältnisse, wie das Chlor für sich.

Chlor und Sauerstoff.

Die Affinität des Chlors zum Sauerstoff ist noch geringer, als die des Iods und Broms, und auch hier ist keine directe Vereinigung beider Stoffe zu bewirken.

A. *Unterchlorige Säurs.* ClO.

Bildung. 1. Chlor mit Quecksilberoxyd bildet Chlorquecksilber (oder bei mehr Quecksilberoxyd: Quecksilberoxyd-Chlorquecksilber) und unterchlorige Säure. Balard, Gay-Lussac. ($HgO + 2Cl = HgCl + ClO$.) Behandelt man wässriges Chlor mit Quecksilberoxyd, destillirt $^5/_6$ der Flüssigkeit vom Chlorquecksilber ab, und fügt zum Destillat noch $^1/_6$ Wasser, so hat dieses Gemisch dieselbe Bleichkraft, wie vorher das wässrige Chlor, wiewohl das Destillat nur noch halb so viel Chlor hält, denn die Bleichkraft kommt jetzt zur Hälfte auf den Sauerstoff. Gay-Lussac. — 2. Chlor mit wässrigen Alkalien und einigen andern stärkern Salzbasen, so wie mit ihren Verbindungen mit schwächern Säuren, wie Kohlensäure oder Essigsäure, bildet in der Kälte, wenn das Chlor nicht überwiegend ist, Chlormetall und unterchlorigsaures Salz.

Darstellung. 1. Man schüttet in mit Chlorgas gefüllte Flaschen feingepulvertes Quecksilberoxyd (oder schwefelsaures Quecksilberoxyd, Gay-Lussac) in kleinem Ueberschuss, in der 12fachen Wassermenge vertheilt, schüttelt, bis das Chlor absorbirt ist, was rasch erfolgt, filtrirt sogleich die wässrige unterchlorige Säure vom braunen Quecksilberoxyd-Chlorquecksilber ab, und reinigt sie durch Destillation im Vacuum. Die so erhaltene wässrige Säure ist noch schwach; sie lässt sich concentriren, indem man das zuerst Uebergegangene wieder theilweise destillirt und so mehrmals. Um aus dieser möglichst concentrirten wässrigen Säure die trockne, gasförmige zu erhalten, bringt man sie unter eine mit Quecksilber gefüllte Glocke und fügt hierzu nach und nach, so dass keine Erhitzung eintritt, welche eine Explosion bewirken würde, ungefähr ein gleiches Volum trocknen salpetersauren Kalk oder verglaste Phosphorsäure (die kein Ammoniak enthalten, also nicht aus phosphorsaurem Ammoniak bereitet sein darf). Das Gas entwickelt sich unter Aufbrausen, und die sich bildende Lösung des salpetersauren Kalks oder der Phosphorsäure schützt es vor der zersetzenden Wirkung des Quecksilbers. Balard.

Diese Methode gelang GAY-LUSSAC mit salpetersaurem Kalk nur sehr unvollkommen. — 2. Man füllt eine Flasche von 100 bis 150 C.C.M. Inhalt mit ganz trocknem Chlorgas, bringt hierein eine unten zugeschmolzene Glasröhre, zu ⅔ mit trocknem Quecksilberoxyd und oben mit trocknem feinen Sand gefüllt, verschliefst die Flasche mit dem Glasstöpsel, dessen oberes Drittel mit Talg beschmiert ist, so dass er gut schliefst, ohne dass das Gas auf den Talg wirken kann, und schüttelt, dass Sand und Oxyd aus der Röhre fallen und das Oxyd auf das Chlorgas wirkt. In einigen Augenblicken ist das Chlorgas entfärbt und in ½ Volum unterchlorigsaures Gas verwandelt. Quecksilber, in die Flasche gelassen, füllt sie zur Hälfte; Wasser absorbirt das Gas rasch und fast völlig. Jedoch wirkt das überschüssige Quecksilberoxyd häufig auf das unterchlorigsaure Gas zersetzend, und macht Sauerstoffgas daraus frei. GAY-LUSSAC.

Eigenschaften. Gelbes Gas, nicht viel dunkler, als Chlorgas, BALARD; farbloses Gas, GAY-LUSSAC. Von sehr starkem Geruche, der dem des Chlors ähnlicher ist als dem des Chloroxyds, aber von beiden verschieden. BALARD.

Berechnung nach BALARD.				Maafs.	Sp. Gw.
Cl	35,4	81,6	Chlorgas	1	2,4543
O	8	18,4	Sauerstoffgas	½	0,5546
ClO	43,4	100,0	Unterchlorigs. Gas	1	3,0089

Zersetzungen. 1. 1 Maafs Gas zerfällt beim Erhitzen unter Verpuffung und Lichtentwicklung in ein Gemenge von 1 M. Chlorgas und ½ M. Sauerstoffgas. Es bedarf zum Verpuffen meistens einer etwas höheren Temperatur als das Chloroxydgas; aber bisweilen verpufft es schon beim Ueberführen aus einer Glocke in die andere. BALARD. Es verpuft sehr leicht, oft schon von selbst bei gewöhnlicher Temperatur. GAY-LUSSAC. Im Sonnenlicht zersetzt sich das Gas auf dieselbe Art, aber ohne Verpuffung, in einigen Minuten. Im Tageslichte bleibt es einige Stunden unverändert. BALARD.

2. Das mit Wasserstoffgas gemengte Gas verpufft heftig bei Annäherung eines flammenden Körpers unter Bildung weifser Nebel von Wasser-haltender Salzsäure. — Kohle bewirkt bei gewöhnlicher Temperatur Verpuffung des Gases, wohl durch die mit der Absorption verknüpfte Wärmeentwicklung; das entstandene Gasgemeng hält aufser Chlor und Sauerstoff sehr wenig Kohlensäure. — Das unterchlorigsaure Gas, mit Kohlenoxydgas gemengt, verwandelt sich in einigen Stunden in Phosgengas (und kohlensaures Gas?). Die wässrige unterchlorige Säure wird weder durch Kohle, noch durch Kohlenoxyd zersetzt. — Phosphor zersetzt das Gas bei gewöhnlicher Temperatur unter feuriger Verpuffung in Phosphorsäure, Chlorphosphor und etwas freies Chlorgas; mit der wässrigen Säure bildet er Phosphorsäure und wenig Salzsäure, unter Freiwerden von Chlorgas. Auch unterphos-

phorige Säure und phosphorige verwandeln sich mit der wässrigen unterchlorigen Säure in Phosphorsäure unter Entwicklung von Wärme und Chlorgas. — Phosphorwasserstoffgas verpufft bei gewöhnlicher Temperatur mit dem Gase; der Gasrückstand hält Chlor- mit wenig Sauerstoff-Gas; mit der wässrigen Säure erzeugt das Phosphorwasserstoffgas Phosphorsäure und Salzsäure unter Entwicklung von Chlorgas. — Das Gas verpufft in Berührung mit Schwefel bei gewöhnlicher Temperatur mit lebhaftem Lichte, schweflige Säure und Chlorschwefel bildend, während ein Theil Chlor frei wird; die wässrige Säure erzeugt mit Schwefel unter Chlorentwicklung Schwefelsäure und wenig Chlorschwefel. Das Gemenge des unterchlorigsauren Gases mit schwefligsaurem verdichtet sich in einigen Stunden unter Bildung von Schwefelsäure (während das Chlor ans sperrende Quecksilber getreten ist). Schwefligsaures Gas, durch die wässrige Säure geleitet, gibt Schwefelsäure und Chlorgas. — Mit Hydrothiongas gibt das Gas eine blassblaue Flamme; Hydrothiongas, nicht im Ueberschuss durch die wässrige Säure geleitet, erzeugt unter Wärmeentwicklung Schwefelsäure und Wasser, und macht Chlorgas frei. — Schwefelkohlenstoff bewirkt bei gewöhnlicher Temperatur lebhafte Verpuffung des Gases unter Bildung von Kohlensäure, schwefliger Säure und Chlorschwefel und Freiwerden von Chlor; mit der wässrigen Säure gibt er Kohlensäure, Schwefelsäure und Salzsäure. — Die wässrige Säure erzeugt mit Schwefelphosphor, unter erst schwacher, dann, mit der Wärmeentwicklung steigender, Einwirkung und unter Entwicklung von viel Chlorgas, Schwefelsäure, Phosphorsäure und Salzsäure. — Selen bewirkt bei gewöhnlicher Temperatur leuchtende Verpuffung des Gases; in der wässrigen Säure verwandelt es sich unter Chlorentwicklung in Selensäure. Auch selenige Säure wird durch die wässrige unterchlorige Säure in Selensäure verwandelt. — Iod absorbirt das Gas, Iodsäure und Chloriod erzeugend; aus der wässrigen Säure treibt es unter Wärmeentwicklung Chlor aus und wird zu Iodsäure nebst wenig Chloriod. — Hydriodgas zersetzt sich mit dem Gase unter Wärmeentwicklung; Hydriodgas und Hydriodwasser gibt mit der wässrigen Säure unter Entwicklung von Wärme und Chlorgas Iodsäure. — Brom verschluckt das Gas, Bromsäure und Chlorbrom erzeugend; aus der wässrigen Säure entwickelt es Chlorgas, unter Bildung von Bromsäure. Hydrobromwasser gibt mit der überschüssigen wässrigen Säure Bromsäure, Chlorbrom, Salzsäure und Chlorgas.

3. Das unterchlorigsaure Gas zersetzt sich mit salzsaurem Gas in Wasser und Chlor; es wirkt nicht auf Stickoxydulgas; es verpufft mit Ammoniakgas, und die wässrige

Säure gibt mit wässrigem Ammoniak Wasser und Chlorstickstoff, oder Wasser, Stickgas und Chlorgas.

4. Kalium verbrennt auf der wässrigen Säure, ohne Chlorentwicklung, unter Bildung von Chlorkalium und unterchlorigsaurem Kali (2K + 2ClO = KCl + KO, ClO). — Arsen bewirkt Verpuffen des Gases mit lebhaftem Lichte unter Bildung von Arsensäure und etwas Chlorarsen und Freiwerden von Chlorgas. — Viele Metalle, in geleimtes Papier gewickelt, absorbiren das Gas schnell, unter Bildung von Oxyd und Chlormetall, bis ihre Erhitzung die Verpuffung des Gases bewirkt. Blattsilber bildet blofs Chlorsilber, und macht den Sauerstoff frei, bis bei gesteigerter Wärmeentwicklung die Verpuffung erfolgt. Quecksilber absorbirt das ganze Gas, bis auf wenig Sauerstoffgas, rothes Quecksilberoxyd-Chlorquecksilber bildend. — Phosphorcalcium bringt das Gas zum heftigen Verpuffen, unter Ausscheidung von Chlor; Schwefel-Baryum, -Antimon, -Zinn und -Quecksilber bewirken die Verpuffung nach einigen Augenblicken und bilden auch Chlorschwefel. — Die wässrige Säure verwandelt Arsen unter Chlorgasentwicklung in Arsensäure und wenig Chlorarsen; löst Eisen unter Chlor-[Sauerstoffgas-?]Entwicklung zu Anderthalb-Chloreisen; löst Kupfer unter Entwicklung von Chlor- und wenig [?] Sauerstoff-Gas zu Einfach-Chlorkupfer; bildet, mit Quecksilber geschüttelt, fast augenblicklich Quecksilberoxyd-Chlorquecksilber; verwandelt Silberfeile unter lebhafter Sauerstoffgasentwicklung in Chlorsilber; wirkt im verdünnten Zustande nicht auf Antimon, Wismuth, Zink, Zinn und Blei, aufser bei Gegenwart einer Säure, welche mit dem Metalloxyd ein lösliches Salz zu bilden vermag, wo die unterchlorige Säure unter Chlorentwicklung rasche Oxydation des Metalls bewirkt; die concentrirte unterchlorige Säure wirkt allmälig auf diese 5 Metalle, weil sich in ihr Chlorsäure erzeugt, welche die Schwefel- oder Salpeter-Säure vertritt. Auf Gold und Platin wirkt die wässrige Säure, auch bei Zusatz von Schwefel- oder Salpeter-Säure, nicht. — Die wässrige Säure verwandelt unter Chlorgasentwicklung Chromoxyd in Chromsäure, arsenige Säure in Arsensäure, Manganoxydul, Zinnoxydul, Bleioxyd, Kobaltoxydul und Nickeloxyd in die höchsten Oxyde; dagegen verwandelt sie Silberoxyd unter Entwicklung von Sauerstoffgas und wenig Chlorgas in Chlorsilber. — Mit den Schwefelmetallen erzeugt die wässrige Säure unter Wärme- und Chlor-Entwicklung schwefelsaure Salze und bisweilen auch Chlorschwefel. — Mit den Chlor-Alkalimetallen erzeugt sie unterchlorigsaure Alkalien, welchen Chlormetall beigemischt bleibt; das Chlor-Mangan, -Zinn, -Blei, -Eisen, -Kobalt und -Nickel verwandelt sie unter Chlorentwicklung in die höchsten Oxyde und das Chlorkupfer in Kupferoxyd-Chlorkupfer.

5. Die unterchlorige Säure zersetzt ölerzeugendes Gas, Kleesäure, Cyan, Blausäure, Papier, Lackmus, Indigo und viele andere organische Verbindungen. Weifses ungeleimtes Papier bewirkt Verpuffen des Gases.

Verbindungen. a. Mit Wasser: *Wässrige unterchlorige Säure.* Das Wasser absorbirt das Gas sehr schnell, wie es scheint über 100 Maafse. Es bleibt immer etwas Chlorgas und Sauerstoffgas übrig, weil bei der Darstellung des Gases aus der wässrigen Säure einige Zersetzung statt fand. BALARD. *Darstellung* (S. 720). — Auch kann man zu käuflichem Chlorkalk nach und nach unter beständigem Schütteln sehr verdünnte Salpetersäure fügen, in solcher Menge, dass sie nicht die Hälfte des Kalks sättigt, und das Gemisch destilliren. GAY-LUSSAC. — Die concentrirte Säure ist gelblich; sie hat den Geruch des Gases, und einen heftigen, aber nicht sauren Geschmack; 1 Tropfen auf die Haut gebracht, zerstört in ½ Minute die Oberhaut unter rothbrauner Färbung, und ätzt tiefer, als Salpetersäure.

An der Luft verflüchtigt sich die meiste Säure. Bei 100° entweicht nur ein kleiner Theil in Gasgestalt; viel mehr bei Zusatz von salpetersaurem Kalk oder verglaster Phosphorsäure; Vitriolöl dagegen entwickelt ein Gemenge von Chloroxyd-, Chlor- und wenig Sauerstoff-Gas. — Die wässrige Säure zersetzt sich langsam im Dunkeln, um so schneller, je concentrirter und wärmer sie ist; concentrirte, mit Eis umgebene, hält sich nur einige Tage; verdünnte länger; aber die Zersetzung erfolgt in der Wärme nicht sogleich, daher Destillation möglich ist. Bei der Zersetzung steigen Blasen von Chlorgas auf, beim Schütteln oder Zusatz pulvriger Körper unter lebhafterem Aufbrausen, und es bleibt wässrige Chlorsäure. BALARD. ($5ClO = ClO^5 + 4Cl$). Die Säure, längere Zeit auf 100° erwärmt, entwickelt ungefähr 5 Maafse Chlorgas auf 1 M. Sauerstoffgas und lässt Chlorsäure. GAY-LUSSAC. Destillirt man wässrige Säure, deren Bleichkraft 909° beträgt, bei 9mal gewechselter Vorlage, so dass man 9 Destillate erhält, deren jedes $^1/_{10}$ beträgt, während $^1/_{10}$ in der Retorte bleibt, so hat das erste Destillat eine Bleichkraft von 2500°, das zweite von 1925, das dritte von 1470, das vierte von 943, das fünfte von 624, das sechste von 400, das siebente von 222, das achte von 106, das neunte von 30° und der Rückstand zeigt 0°. Diese Grade, addirt und mit 10 dividirt, geben 822°, also hat die Säure durch die anfangende Zersetzung bei der Destillation blofs 87° an Bleichkraft verloren. Es scheinen blofs die Wandungen des Gefäfses die Zersetzung zu bewirken, während die innern Theile der Flüssigkeit die Siedhitze ohne Zersetzung aushalten und unzersetzt in den Gasblasen verdampfen, welche sich an den Wandungen erzeugen und Chlorgas nebst Sauerstoffgas halten. Destillirt man eine Säure von 1200 bis 1500° Bleichkraft, so ist die Zersetzung viel bedeutender; dagegen ist sie bei einer Säure von 600 bis 700° Bleichkraft sehr gering, und es lässt sich aus einer solchen Säure, wenn sie einige Zeit bei 100° erhalten wird, das ihr etwa beigemengte freie Chlor ziemlich genau austreiben. GAY-LUSSAC. — Licht, besonders Sonnenlicht, beschleunigt sehr die Zer-

setzung. Im Sonnenlicht erfolgt sie in einigen Augenblicken. Hierbei entwickelt sich ebenfalls Chlorgas und der Rückstand hält Chlorsäure und bisweilen auch chlorige. BALARD. Neben dem Chlorgas entwickelt sich etwas Sauerstoffgas, und es bildet sich neben Chlorsäure auch ein wenig Salzsäure, wohl erst hinterher durch die Wirkung des Chlors auf das Wasser. GAY-LUSSAC. — Im Kreise der Volta'schen Säule gibt die wässrige Säure am — Pol kein Gas, am + Pol zuerst reines Sauerstoffgas, später mit Chlorgas gemengtes. BALARD. Die übrigen Zersetzungen der wässrigen Säure (S. 721 bis 724).

b. Mit Salzbasen: *Unterchlorigsaure Salze, Hypochlorites.* Die wässrige Säure zersetzt die kohlensauren Alkalien unter Aufbrausen. *Darstellung:* 1. Man bringt die wässrige unterchlorige Säure mit den Alkalien, der Bittererde oder dem Zinkoxydhydrat oder Kupferoxydhydrat, zusammen unter Vermeidung aller Erhitzung und eines Ueberschusses von Säure. Andere Salze sind nicht bekannt. Da die Verbindung unter Wärmeentwicklung erfolgt, wodurch sich das unterchlorigsaure Salz in Chlormetall und chlorsaures Salz zersetzen würde, so hat man die Säure nach und nach in kleinen Antheilen unter Schütteln und Abkühlen in kaltem Wasser zum wässrigen Alkali zu fügen und sie darf nie vorherrschend werden, weil sonst dieselbe Zersetzung eintreten würde. Aus dem auf diese Weise erhaltenen unterchlorigsauren Kalk oder Baryt lassen sich die unterchlorigsauren Salze der löslichen Alkalien und der Bittererde durch Fällung mit kohlensaurem oder schwefelsaurem Salz darstellen. Die Lösung lässt sich bei der gewöhnlichen Temperatur im Vacuum ohne Zersetzung zur Trockne verdunsten, wenn sie einen Ueberschuss von Alkali enthält. BALARD. — 2. Mit Chlormetall gemischt erhält man die unterchlorigsauren Salze, als sogenannte *Chloralkalien,* wenn man zu den in Wasser gelösten oder vertheilten ätzenden oder kohlensauren fixen Alkalien, mit Inbegriff der Bittererde, bei möglichst niedrig gehaltener Temperatur nicht ganz 1 At. Chlor treten lässt. ($2KO + 2Cl = KCl + KO, ClO$.) Steigt durch die Absorption die Temperatur zu hoch, so entwickelt sich Sauerstoffgas und das unterchlorigsaure Salz zerfällt zum Theil in Chlormetall und chlorsaures Salz; ein Ueberschuss von Chlor bewirkt ebenfalls die Zersetzung in Chlormetall und chlorsaures Salz unter Entwicklung von Sauerstoffgas, welches 2 bis 3 Procent des in der unterchlorigen Säure enthaltenen beträgt. Diese Zersetzung erfolgt auch bei solcher Verdünnung der Flüssigkeit, dass kein chlorsaures Salz krystallisirt; sie erfolgt auch bei Kalk und Bittererde. Man lasse daher zu 7 At. Alkali nur 6 At. Chlor treten; es entstehen 3 At. Chlormetall und es bleiben 3 At. unterchlorige Säure auf 4 At. Alkali. GAY-LUSSAC. — Ist auf eine solche Weise Chlorkalk erhalten, so lässt sich durch Fällen seiner Auflösung mit kohlensaurem Ammoniak, Kali oder Natron die Chlorverbindung dieser Alkalien erhalten. — Sättigt man wässriges kohlensaures Kali mit Chlorkalium, so fällt beim Durchleiten von Chlor bald Chlorkalium nieder, ein Beweis, dass durch das Chlor frisches erzeugt, also nicht Chlor-Kali gebildet wird, BERZELIUS; eben so verhält sich wässriges kohlensaures Natron, mit Kochsalz gesättigt. SOUBEIRAN. — Dampft man Chlornatron (durch Zersetzung von Chlorkalk mit kohlensaurem Natron erhalten) im Vacuum zur Trockne ab, wobei es sehr wenig von seiner

Bleichkraft verliert, und behandelt den Rückstand mit gesättigter Kochsalzlösung, so löst diese das unterchlorigsaure Natron auf, und lässt 83 Proc. des trocknen Rückstandes an Kochsalz. Dampft man nicht ganz zur Trockne ab, so befindet sich über den Kochsalzwürfeln eine Mutterlauge nebst ausgewitterten Krystallen von unterchlorigsaurem Natron. SOUBEIRAN. — Leitet man durch wässrige Alkalien, wie Kali, ein Gemeng von Chlorgas und Sauerstoffgas (etwa im Verhältniss von 2 Maafs zu 1 Maafs), so wird das Sauerstoffgas absorbirt und man erhält reines unterchlorigsaures Alkali, nicht mit Chlormetall gemischt, daher von doppelter Bleichkraft. Statt Sauerstoffgas ist auch Luft dienlich. MACKENZIE (*Compt. rend.* 6, 865; auch *J. pr. Chem.* 16, 47). MARCHAND (*J. pr. Chem.* 16, 48) bestätigt diese Angabe auch in Bezug auf den Kalk. OTTO (*N. Br. Arch.* 19, 160) dagegen fand die Angabe bei Kalilösung ungegründet, und auch ich erhielt nicht die geringste Absorption von Sauerstoffgas, welches sich in einer Flasche mit wässrigem kohlensaurem Natron befand, zu welchem Chlorgas geleitet wurde. — Auch beim Einleiten von Chlorgas in wässriges essigsaures Kali bildet sich unter reichlicher Absorption von Chlor und Freiwerden von Essigsäure eine sehr bleichende gelbe Flüssigkeit, welche mit stärkerer Säure Chlor entwickelt, bei der Destillation die unzersetzte Essigsäure nebst etwas Chlor ausgibt, während Chlorkalium, chlorsaures und saures essigsaures Kali bleiben, und welche, der Luft dargeboten, allmälig ihr Chlor und damit ihre bleichende Wirkung verliert. LIEBIG. — RAAB (*Repert.* 32, 224) betrachtet die Chloralkalien als Gemische von Chlormetall mit Metallhyperoxyd und Chlorhydrat. MILLON (*J. Pharm.* 25, 595; auch *J. pr. Chem.* 18, 291) sieht sie als Hyperoxyde an, in welchen ein Theil des Sauerstoffs durch Chlor vertreten ist; hiernach wäre Chlor-Kali, da das Kaliumhyperoxyd KO^3 ist, $= KOCl^2$, und das Chlornatron, da das Natriumhyperoxyd NaO^2 sei $= NaOCl$.

Die unterchlorigsauren Salze schmecken ätzend und schrumpfend, verdicken den Speichel, erzeugen auf der Haut keine weifse Flecken und entwickeln in Berührung mit organischen Materien einen eigenthümlichen faden Geruch. — Sie halten auf 1 At. Basis 1 At. ClO. GAY-LUSSAC. 1 At. KO, in Wasser gelöst und mit 2 At. ClO gemischt, verliert, im Vacuum über Kalihydrat bei gewöhnlicher Temperatur 1 At. ClO, und der Rückstand ist in ein Gemeng von Chlorkalium und chlorsaurem Kali verwandelt. GAY-LUSSAC.

Die wässrigen unterchlorigsauren Salze entwickeln im Dunkeln bei gewöhnlicher Temperatur sehr langsam Sauerstoffgas. So verhält sich wenigstens nach BERTHOLLET und MORIN das Chlorkali und der Chlorkalk. Umgekehrt behauptet MACKENZIE, dass die unterchlorigsauren Alkalien bei gewöhnlicher Temperatur und selbst noch nahe bei 100° Sauerstoffgas unter Bildung von chlorsaurem Alkali verschlucken! — Im Tageslicht und noch schneller im Sonnenlicht, so wie beim Erhitzen, zersetzen sich die unterchlorigsauren Alkalien, meistens unter Entwicklung von Sauerstoffgas, in Chlormetall und chlorsaures Salz; um so leichter, je weniger das Alkali vorherrscht. Schon das Verdunsten im Vacuum bewirkt diese Zersetzung, wenn das Alkali nicht stark vorwaltet. BALARD. — Hält man unterchlorigsaures Kali längere Zeit auf 100°, so entwickelt es, wenn es auf 1 At. Kali 1 At. Säure hält, 13 Procent des in der Säure enthaltenen Sauerstoffs; wenn es auf 4 At. Kali nur 1 At. Säure enthält, 36 Procent; es wird, einzelne Ausnahmen abgerechnet, um so mehr Sauerstoff frei, je mehr das Kali vorwaltet. Braunsteinpulver, der Lösung beigefügt, vermehrt die

Menge des entwickelten Sauerstoffgases unter gleichzeitiger Röthung der Flüssigkeit durch Uebermangansäure. Immer enthält der Rückstand Chlorkalium und chlorsaures Kali. Wie das reine unterchlorigsaure Kali verhält sich auch das Chlor-Kali. Gay-Lussac. — Wässriges Chlor-Kali entwickelt beim Einkochen etwas Sauerstoffgas, und beim Uebergang in den trocknen Zustand wenig Chlorgas, doch ist wiederholtes Auflösen und Abdampfen nöthig, wenn die bleichende Verbindung völlig in Chlorkalium und chlorsaures Kali zerfallen soll. Beim Abdampfen im Vacuum entwickelt das wässrige Chlor-Kali wenig Chlor. Auch wässriger Chlorkalk entwickelt beim Einkochen, unter Absatz von etwas Kalk, zuerst Sauerstoffgas und zuletzt, bis er trocken ist, Chlorgas unter Bildung von chlorsaurem Kalk. Soubeiran. — Chloralkalien mit einem Ueberschuss von Alkali lassen sich selbst bei 50° zur Trockne verdampfen, ohne in chlorsaures Salz und Chlormetall zu zerfallen, und der Rückstand ist noch sehr entfärbend. Martens. — Ueberschüssige unterchlorige Säure bewirkt bei gewöhnlicher Temperatur, unter Zerstörung der Bleichkraft, die Zersetzung der unterchlorigsauren Salze in Chlormetall und chlorsaures Salz. Balard. Noch kraftiger bewirkt freies Chlor, zum unterchlorigsauren Salze gefügt, diese Zersetzung, indem es einen Theil des Metalloxyds in Chlormetall verwandelt, unter Freimachung der unterchlorigen Säure und zugleich unter Bildung neuer unterchloriger Säure aus dem Sauerstoff des Metalloxyds, der an einen Theil des Chlors tritt. Gay-Lussac. Ein Theil des Salzes zerfällt wohl auf folgende Weise: ($KO, ClO + 2Cl = KCl + 2ClO$) und die hiermit überschüssige unterchlorige Säure wirkt auf das übrige Salz. Auch die Chloralkalien werden durch überschüssiges Chlor oder unterchlorige Säure, unter Freiwerden von Chlor und wenig Sauerstoffgas, in Chlormetall und chlorsaures Salz zersetzt, beim Erwärmen vollständig. Gay-Lussac. — Wässrige Alkalien, mit Chlor übersättigt, geben bei der Destillation unterchlorige Säure, und der Rückstand hält Chlormetall mit einer Spur chlorsaurem Kali. Auch Zink- oder Kupfer-Oxydhydrat, mit Chlor übersättigt, lässt bei der Destillation unterchlorige Säure übergehen. Martens.

Die wässrigen unterchlorigsauren Salze wirken unter Umwandlung in Chlormetalle auf dieselbe Weise oxydirend, wie die wässrige unterchlorige Säure. Sie verwandeln Phosphor oder phosphorige Säure in Phosphorsäure, Schwefel oder schweflige Säure in Schwefelsäure, Iod in Iodsäure, Stickoxydgas, unter rascher Absorption desselben, in Salpetersäure, Arsen, welches dabei blank wird, in Arsensäure, Eisen rasch in Eisenoxyd, Zinn und Kupfer, unter Entwicklung von etwas Chlor und Sauerstoff, in Oxychloret, und Quecksilber ebenfalls in rothes Oxychloret, und sie verwandeln die meisten niedrigern Metalloxyde in die höchsten, und die frischgefällten Schwefelmetalle in schwefelsaure Metalloxyde. Dagegen verwandeln sie das Silber unter Sauerstoffentwicklung langsam in Chlorsilber. Auf Gold und Platin wirken sie nicht ein. Balard. — Die wässrigen Chloralkalien verhalten sich auf dieselbe Weise. Sie verwandeln Phosphor, Schwefel, Iod und Arsen in Säure, und zwar bei Ueberschuss dieser brennbaren Körper ohne, sonst unter Entwicklung von Chlor, indem sich die durch den Sauerstoff der unterchlorigen Säure gebildete Säure der Basis bemächtigt und das Chlor austreibt. Sie verwandeln Eisen fast augen-

blicklich in ein rothes Pulver von chlorfreiem Eisenoxyd, Quecksilber in ein graues pulvriges Oxyd, frei von Chlor, und Schwefelmetalle, wie Schwefelblei oder gelöstes Schwefelbaryum, in schwefelsaures Salz. Antimon, Zink, Zinn oder Kupfer verwandeln sich im Chlorkalk in Oxychlorete, wobei Zinn langsam, Kupfer schneller Sauerstoffgas entwickelt. Feinzertheiltes Silber wird im Chlorkalk langsam zu Chlorsilber, mit einer Spur Oxyd gemengt, unter Freiwerden von Kalk. Soubeiran.

Das Verhalten der unterchlorigsauren Salze gegen schwere Metallsalze ist nur mit den Chloralkalien untersucht. Chlorkalk gibt mit neutralem schwefelsauren Manganoxydul einen braunschwarzen Niederschlag von Manganhyperoxydhydrat. Phillips. — Chlorkalk gibt mit unzureichendem salpetersauren Bleioxyd einen weifsen Niederschlag von Chlorblei, der aber schnell gelb, dann braun wird, indem die Flüssigkeit, welche unterchlorigsauren Kalk hält, das Chlorblei unter Chlorentwicklung in Bleihyperoxyd verwandelt. Zuerst bildet CaCl + CaO, ClO mit PbO, NO^5: PbCl + CaO, NO^5 + CaO, ClO; hierauf bildet CaO, ClO mit PbCl: PbO^2 + CaCl + Cl. Balard. Bei überschüssigem salpetersauren Bleioxyd erfolgt dieselbe braune Färbung des anfangs weifsen Niederschlags durch das in der Flüssigkeit enthaltene unterchlorigsaure Bleioxyd; dieselbe, vom Niederschlag abfiltrirt, trübt sich, und setzt, unter Freiwerden von Chlor, Bleihyperoxyd ab. Berzelius. (PbO, ClO = PbO^2 + Cl). — Aus salpetersaurem Quecksilberoxydul fällt Chlorkalk Kalomel, welches sich schnell in rothes Oxychloret verwandelt, wobei die überstehende Flüssigkeit ihre anfangs starke Bleichkraft verliert und reich an Sublimat wird. Balard. — Chlorkalk, so weit mit Salpetersäure neutralisirt, dass er noch nicht nach Chlor riecht, gibt mit salpetersaurem Silberoxyd einen weifsen Niederschlag von Chlorsilber. Die hiervon abfiltrirte Flüssigkeit verliert bald ihre bedeutende Bleichkraft und wird sauer reagirend unter Fällung von Chlorsilber, während chlorsaures Silberoxyd gelöst bleibt. Berzelius, Balard. Nicht mit Salpetersäure neutralisirter Chlorkalk gibt mit kleinen Mengen von salpetersaurem Silberoxyd einen schwarzen Niederschlag von Silberhyperoxyd; die darüberstehende Flüssigkeit, mit noch mehr Silbersalz gemischt, entwickelt plötzlich unter heftigem Aufbrausen Sauerstoffgas und verliert damit ihre Bleichkraft. Berzelius. Der schwarze Niederschlag ist ein Gemenge von Chlorsilber und Silberoxyd; die Flüssigkeit kommt, wenn man sie auf das Filter bringt, in heftiges Aufbrausen und verliert ihre Bleichkraft. Der Chlorkalk verwandelt Silberoxyd in Chlorsilber unter heftiger Entwicklung von Sauerstoffgas, welches theils vom Silberoxyd, theils von der unterchlorigen Säure herrührt. Balard.

Die unterchlorigsauren Salze zerstören die organischen Farbstoffe, sie wirken bleichend. Hält das Salz überschüssiges Alkali, so bleicht es erst bei Zutritt einer Säure. — Fügt man zu 1 At. Kali, in Wasser gelöst und durch Lackmus gebläut, nach und nach unterchlorige Säure, so erfolgt die Entfärbung nicht eher, als bis ungefähr 0,9 At. Säure zugefügt sind; ist aber das Kali mit Kohlensäure verbunden, so bewirken die ersten Tropfen unterchloriger Säure schon Entfärbung. Gay-Lussac. Kohlensaures Kali, mit wenig Chlor versetzt, bleicht Lackmus, ätzendes Kali oder Kalk nicht, aufser bei Zusatz einer Säure, z. B. beim Durchleiten von kohlensaurem Gas. Gm. — Eine gewisse Menge Chlor entfärbt gleichviel schwefelsaure Indiglösung, man binde sie an Wasser, oder an kohlensaures Alkali, Welter, Soubeiran; aber letztere Verbindung zerstört ungefähr ²⁄₅ weniger von solchen Farbstoffen, die keine freie Säure halten, z. B. Lackmustinctur, als die wässrige, und nachheriger Zusatz von Säure zum Gemisch bewirkt keine weitere Entfärbung, während, wenn man vor dem Mischen von Chloralkali und Farbstoff das Chloralkali oder den Farbstoff mit Säure versetzt hat, die Entfärbung so stark ist, wie

bei wässrigem Chlor. SOUBEIRAN. — Die unterchlorigsauren Salze machen Fliefspapier mürbe unter einer Erhitzung, durch welche Sauerstoffgas mit wenig kohlensaurem entwickelt und Chlormetall nebst chlorsaurem Salz erzeugt wird; bei gröfsern Mengen steigt die Erhitzung des Papiers bis zur Entflammung. BALARD.

Fast alle Säuren zersetzen die unterchlorigsauren Salze unter Austreibung der Säure; sogar ein Strom von kohlensaurem Gas. (Also reciproke Affinität.) Zur Trockne verdunstetes unterchlorigsaures Salz liefert mit concentrirter Phosphorsäure unterchlorigsaures Gas, jedoch mit etwas Chlorgas gemengt, weil beim Verdunsten etwas Chlormetall gebildet wurde. BALARD. Kohlensäure zersetzt die wässrigen Salze nur theilweise, weil die unterchlorige Säure in der Flüssigkeit gelöst bleibt; destillirt man diese über, so scheidet frische Kohlensäure einen zweiten Antheil ab, u. s. fort. GAY-LUSSAC. — Die Chloralkalien, mit überschüssiger Schwefelsäure oder einer andern stärkern Säure gemischt, entwickeln blofs Chlor, indem der Sauerstoff der unterchlorigen Säure zur Oxydation des Metalls im Chlormetall verbraucht wird. ($KCl + KO, ClO + 2SO^3 = 2(KO, SO^3) + 2Cl.$) — Lässt man aber mit 20 Th. Wasser verdünnte Schwefel- oder Salpeter-Säure unter beständigem Schütteln in einem sehr feinen Strahl zu wässrigem Chlorkali oder Chlorkalk treten, nur in solcher Menge, dass sie höchstens das Alkali des unterchlorigsauren Salzes zu sättigen vermag, so bleibt das beigemischte Chlormetall unzersetzt, und man erhält bei der Destillation unterchlorige Säure. Auch nach dem Zusatz von Chlor zu einem Chloralkali erhält man bei der Destillation unterchlorige Säure. GAY-LUSSAC.

Euchlorin, Chloroxydul, Euchlorine, Protoxyde de Chlore.

Ein von H. DAVY entdecktes Gas, welches gleich der unterchlorigen Säure 1 At. Chlor auf 1 At. Sauerstoff hält, aber nicht als eine einfache Verbindung, sondern als ein Gemenge von Chloroxydgas und Chlorgas zu betrachten ist. — Es entwickelt sich beim sehr behutsamen Erwärmen von 1 Th. chlorsaurem Kali mit 2 Th. Salzsäure und 2 Wasser (oder auch mit stärkerer Salzsäure, SOUBEIRAN), und wird durch Schütteln mit Quecksilber von beigemengtem Chlorgas befreit. H. DAVY. Dieses geht nicht wohl, denn Quecksilber absorbirt das Gas allmälig vollständig. SOUBEIRAN.

Das Gas ist lebhafter gelb, als Chlorgas, entfärbt Lackmus, riecht stark nach Chlor und zugleich nach gebranntem Zucker.

Das Gas explodirt beim Erwärmen, oft selbst durch die Wärme der Hand heftig, unter Lichtentwicklung und oft Zersprengung der Gefäfse, daher es gut ist, bei seiner Darstellung das Gesicht zu maskiren. Hierbei zerfällt 1 Maafs Euchloringas in 1 M. Chlorgas und $\frac{1}{2}$ M. Sauerstoffgas. Das Verhalten des Euchlorins gegen brennbare Körper ist im Allgemeinen dasselbe wie das des Chloroxyds, s. u.

Der Entdecker der Euchlorine selbst hat sich später mit Recht zu der Ansicht hingeneigt, dass sie ein Gemenge von 3 Maafs Chlorgas und 2 M. Chloroxydgas ist. Denn er fand, dass, wenn man das Euchloringas mit Wasser behandelt, immer Chlorgas unverschluckt bleibt, und dass das Wasser dieselben Eigenschaften erhält, wie mit Chloroxydgas gesättigtes Wasser. SOUBEIRAN's Versuche zeigen dieses noch bestimmter. Sättigte er Wasser mit Euchlorin, wobei Chlor zurückblieb, und trieb das Gas durch Erwärmen aus, so zerfiel dieses beim Erhitzen in ungefähr gleiche Maafse Chlorgas und Sauerstoffgas. Das vom Wasser absorbirte Gas hielt also nur noch halb so viel Chlor beigemengt. Wurde

das mit Euchlorin gesättigte Wasser mit Kalomel (Hg^2Cl) geschüttelt, so nahm dieses sämmtliches freies Chlor auf unter Bildung von Sublimat (HgCl), und das hierauf durch Erwärmen ausgetriebene Gas verhielt sich wie reines Chloroxydgas, beim Verpuffen 1 Maafs Chlorgas auf 2 M. Sauerstoffgas liefernd. Daher erhält man auch reines Chloroxydgas, wenn man das aus chlorsaurem Kali durch Salzsäure entwickelte Gas durch mit Eis umgebenes Wasser leitet, in welchem Kalomel vertheilt ist. Soubeiran.

Für die Eigenthümlichkeit des Euchloringases spricht blofs der Umstand, dass es immer auf dieselbe Weise zusammengesetzt ist, und daher beim Verpuffen jedesmal in 2 Maafs Chlorgas und 1 M. Sauerstoffgas zerfällt. Es muss sich daher beim Erwärmen von chlorsaurem Kali mit Salzsäure immer ein Gemenge von 3 Maafs Chlorgas und 2 M. Chloroxydgas entwickeln. Dieses erklärt sich vielleicht auf folgende Weise: $4(KO, ClO^5) + 12\,ClH = 4\,KCl + 12\,HO + 3\,ClO^4 + 9\,Cl$; hiernach entwickeln sich 9 At. Chlor auf 3 At. Chloroxyd oder 3 auf 1; und da das Chlorgas ein 1atomiges Gas ist, das Chloroxyd ein ½atomiges (S. 54, 67, 68), so kommen 3 M. Chlorgas auf 2 M. Chloroxyd. vgl. H. Davy (*Schw.* 3, 256. — *Ann. Chim. Phys.* 1, 76). — Gay-Lussac (*Ann. Chim. Phys.* 8, 410). — Soubeiran (*Ann. Chim. Phys.* 48, 113). — J. Davy (*N. Ed. Phil. J.* 17, 49).

B. *Unterchlorsäure.* ClO^4.

Chloroxyd, chlorige Säure, Stadion's dreifach oxygenirte Chlorine; Deutoxide de Chlore, Acide chloreux; — Chloroxydgas, Gas deutoxide de chlore.

Darstellung. 1. *In Gasgestalt:* a. Stadion schmelzt 1 Th. chlorsaures Kali in einer kleinen Glasretorte in eine zusammenhängende Masse zusammen, übergiefst es nach dem Erkalten mit 4 Th. Vitriolöl und erhitzt, innerhalb 3 Stunden, allmälig in einem Wasserbade von + 12° bis zu 100° ($3(KO, ClO^5) + 4\,SO^3 = 2(KO, 2\,SO^3) + KO, ClO^7 + 2\,ClO^4$). — b. Davy macht einen Teig von 2 Grammen gepulvertem chlorsauren Kali und von wenig Vitriolöl, bringt diesen in eine Retorte, und erhitzt diese allmälig in Wasser, dem etwas Weingeist beigefügt ist, damit die Erhitzung nicht bis zu 100° steige. — c. Gay-Lussac nimmt zu diesem Teige Vitriolöl, das mit ½ Wasser verdünnt ist. — Das zuerst an das Vitriolöl tretende und dasselbe bräunende Chloroxyd entwickelt sich beim Erhitzen; so wie die Hitze zu stark ist, und besonders nicht die Masse, sondern das entwickelte Gas trifft, so erfolgt Explosion; daher ist auch hier das Gesicht zu maskiren. Das Gas wird über Quecksilber aufgefangen; dieses wird zum Theil in Kalomel verwandelt, da dem Chloroxydgas immer, besonders gegen das Ende des Processes, etwas freies Chlor- und Sauerstoff-Gas beigemengt ist. Stadion. — Man umgebe das Gasentwicklungsrohr mit Papier, welches durch einen Strom Wasser feucht erhalten wird, um die Explosion zu verhüten. Stadions Methode mit überschüssigem Vitriolöl ist die sicherste, doch ist bei ihr dem Chloroxydgas etwas Sauerstoffgas beigemengt, welches bei der Absorption durch Wasser oder Quecksilber (bei starker Abkühlung) zurückbleibt. Soubeiran.

2. *In tropfbarer Gestalt* (S. 254 unten). Der kürzere Schenkel hält Vitriolöl, der längere chlorsaures Kali; nach dem Zuschmelzen des letzteren lässt man das Vitriolöl in den

längern Schenkel fliefsen, und erwärmt ihn nach 24 Stunden bis zu 38°; während der kürzere Schenkel in einer Kaltemischung auf — 18° abgekühlt ist. FARADAY. vgl. NIEMANN (S. 255, oben).

Eigenschaften. Das tropfbare Oxyd ist sehr flüssig, satt gelb, durchsichtig; vergast sich beim Oeffnen des Gefäfses mit grofser Gewalt. FARADAY. Es ist grüngelb und von ungefähr 1,5 spec. Gewicht. NIEMANN. — Spannung und spec. Gew. des Gases (S. 232 u. 249). Es ist lebhafter gelb gefärbt, als das Chlorgas. — Es verändert nicht trocknes Lackmuspapier, STADION; es zerstört die Farbe des feuchten, ohne zuvor zu röthen, STADION, H. DAVY; es röthet erst feuchtes Lackmus und bleicht es dann. BERZELIUS. Es riecht nicht so erstickend, wie Chlor, STADION; es riecht gewürzhaft, dem gebrannten Zucker ähnlich, ohne allen Nebengeruch nach Chlor, H. DAVY.

Berechnung.				Maafs.	Spec. Gew.
Cl	35,4	52,5	Chlorgas	½	1,2272
4 O	32	47,5	Sauerstoffgas	1	1,1093
ClO^4	67,4	100,0	Chloroxydgas	1	2,3365

Dieses ist die Zusammensetzung des Chloroxyds nach H. DAVY, GAY-LUSSAC und SOUBEIRAN; dagegen hält es nach STADION 1 At. Chlor auf 3 At. Sauerstoff, oder in 3 Maafsen 2 M. Chlorgas und 3 M. Sauerstoffgas.

Zersetzungen. 1. Das Gas bleibt im Dunkeln unverändert, im Sonnenlichte trennt es sich allmälig in seine Bestandtheile; rasche Erhitzung bis zu 100°, elektrischer Funken, selbst Schütteln mit Quecksilber bewirkt eine augenblickliche, mit starker Verpuffung und Lichtentwicklung, und oft mit Zerschmetterung der Gefäfse verbundene Trennung. Dabei zerfallen 2 Maafse Chloroxydgas in 1 M. Chlor- und 2 M. Sauerstoff-Gas. H. DAVY, GAY-LUSSAC, SOUBEIRAN. Nach STADION geben 3 M. Chloroxyd 2 M. Chlor- und 3 M. Sauerstoff-Gas. — 2. 3 Maafs Chloroxydgas, mit ungefähr 8 M. Wasserstoffgas gemengt, detoniren durch den elektrischen Funken zu Wasser und zu Salzsäure. STADION. Platinschwamm bewirkt diese Zersetzung bei gewöhnlicher Temperatur. BLUNDELL (*Pogg.* 2, 216). — 3. Mit Ammoniakgas zersetzt es sich bei gewöhnlicher Temperatur. STADION. — Nach STADION und H. DAVY veranlasst der Phosphor und nach STADION veranlasst auch der Schwefel bei gewöhnlicher Temperatur eine heftige Verpuffung des Gases. — 5. Quecksilber verschluckt das Gas langsam, sich in Chlorquecksilber und chlorsaures Quecksilberoxydul verwandelnd. STADION. Nur das beigemengte Sauerstoffgas bleibt übrig.

Verbindungen. a. Mit Wasser. — *Wässriges Chloroxyd.* — 1 Maafs Wasser absorbirt mehr als 7 M. Chloroxydgas, STADION. Das wässrige Chloroxyd ist hochgelb, schmeckt

herb und ätzend und nicht sauer, stöfst an der Luft weifse Nebel aus, fällt das salpetersaure Silber erst im Verhältniss, als es sich zersetzt, und verhält sich zum Geruch und gegen Lackmus, wie das Gas. Es zersetzt sich nicht im Dunkeln; dagegen zerfällt es im Tageslicht in Monaten, im Sonnenlicht in wenigen Stunden in Chlor und in Chlorsäure. STADION. Die gröfsere Affinität des Wassers zur Chlorsäure bewirkt, dass sich der Sauerstoff des Chloroxyds blofs mit einem Theil von dessen Chlor vereinigt. ($5\,ClO^4 = 4\,ClO^5 + Cl$). Das Gas entwickelt sich beim Erhitzen im Dunkeln, ohne im Wasser eine Säure zurückzulassen. SOUBEIRAN.

b. Mit Salzbasen. *Unterchlorsaure Salze* (oder chlorigsaure Salze?), *Chlorites*. Nach STADION und H. DAVY zerfällt Chloroxydgas mit wässrigen Alkalien, durch die man es leitet, sogleich in chlorsaures Alkali und Chlormetall ($6\,KO + 6\,ClO^4 = 5(KO,ClO^5) + KCl$); dagegen scheint aus den Versuchen von MARTENS (*Ann. Chim. Phys.* 61, 293; auch *J. pr. Chem.* 8, 264) hervorzugehen, dass es wirkliche unterchlorsaure Salze gibt, welche erst unter ähnlichen Umständen, wie die unterchlorigsauren Salze, nur nicht so leicht, in chlorsaure Salze und Chlormetalle zerfallen. — Leitet man Chloroxydgas in Kali-, Natron- oder Baryt-Wasser, oder in Kalkmilch, so dass die Flüssigkeit noch alkalisch bleibt, so erhält man eine farblose Flüssigkeit, welche nur beim Zusatz einer Säure Lackmus bleicht, auch bei grofser Concentration kein chlorsaures Salz absetzt, und sich bei mässiger Wärme oder besser im Vacuum zu einer trocknen Krystallmasse verdunsten lässt. Die Flüssigkeit entwickelt mit verdünnten Mineralsäuren und mit stärkeren Pflanzensäuren unter lebhaftem Aufbrausen Chloroxydgas, während ein Gemisch von Chlormetall und chlorsaurem Salz mit jenen Säuren nicht merklich Chloroxyd entwickelt. — Sättigt man die wässrigen Alkalien mit Chloroxyd, so erhält man eine nicht mehr alkalische, stark entfärbende Flüssigkeit (ein Ueberschuss von Chloroxyd, welcher sie braungelb färbt, entweicht beim Aussetzen an die Luft). Erhitzt man diese Flüssigkeit längere Zeit auf 80°, oder verdunstet sie bei gewöhnlicher Temperatur im Vacuum, so zerfällt das Salz in Chlormetall und chlorsaures Alkali. Schon Kohlensäure, durch die Flüssigkeit geleitet, macht etwas Chloroxyd frei unter gelber Färbung; stärkere Säuren zersetzen das Salz vollständig unter starkem Aufbrausen; auch wenn das unterchlorsaure Salz mit Chlormetall gemischt ist, liefert es mit Säuren Chloroxydgas, nicht Chlorgas. MARTENS.

C. *Chlorsäure.* ClO^5.

Hyperoxydirte, hyperoxygenirte Salzsäure, Acide chlorique, Acide muriatique suroxygéné, Acidum chloricum.

Bildung. 1. Wenn man wässriges Chloroxyd dem Lichte aussetzt. — 2. Wenn man Chlor mit Wasser und einem fixen Alkali zusammenbringt (*Schema* 34; 6 KO + 6 Cl = 5 KCl + KO, ClO^5; oder *Schema* 33; 6 KO + 6 Cl + 5 HO = 5 KO, HCl + KO, ClO^5). Zuerst entsteht immer ein Gemisch von Chlormetall und unterchlorigsaurem Salz (S. 725); letzteres zerfällt aber, besonders bei Einwirkung von Licht oder Wärme und bei Ueberschuss von Chlor, in Chlormetall und chlorsaures Salz (S. 726). Dagegen hat sich die frühere Ansicht von Berthollet, Robiquet u. A., dass bei gröfserer Verdünnung vorzugsweise Chloralkali (d. h. Chlormetall und unterchlorigsaures Salz) entstehe, bei gröfserer Concentration, wo das chlorsaure Salz krystallisire, vorzugsweise dieses, nicht bestätigt; denn auch bei grofser Verdünnnng entsteht nach Gay-Lussac unter Einwirkung von Wärme und überschüssigem Chlor chlorsaures Salz.

Man kennt die Chlorsäure nicht für sich.

	Berechnung.		Gay-Luss.	Chenevix.	Vauquelin.		Maafs.
Cl	35,4	46,95	46,8	45	35	Chlorgas	1
5 O	40	53,05	53,2	55	65	Sauerstoffgas	2,5
ClO^5	75,4	100,00	100,0	100	100		

(Cl^2O^5 = 2 . 221,33 + 5 . 100 = 942,66. Berzelius).

Verbindungen. a. Mit Wasser. — *Wässrige Chlorsäure.* — *Darstellung.* 1. Man setzt wässriges Chloroxyd dem Sonnenlichte aus, bis die Flüssigkeit entfärbt ist, und verjagt aus ihr das freie Chlor durch gelindes Erwärmen an der Luft. Stadion, Gm. — 2. Man zersetzt in Wasser aufgelösten chlorsauren Baryt durch verdünnte Schwefelsäure. Die über dem schwefelsauren Baryt befindliche und von demselben durch Decanthiren zu trennende Säure darf sich weder mit Schwefelsäure, noch mit chlorsaurem Baryt trüben. Gay-Lussac. — 3. Man mischt die heifse wässrige Lösung des chlorsauren Kalis mit überschüssiger Kieselflusssäure, filtrirt die saure Flüssigkeit nach dem Erkalten von Fluor-Silicium-Kalium ab, dampft sie unter 30° ab, und filtrirt sie nach 2 Tagen durch Glasstaub. Serullas. Oder man lässt die saure Flüssigkeit, mit fein vertheilter Kieselerde gemengt, unter 30° an der Luft oder besser im Vacuum über Vitriolöl und Kalihydrat verdunsten, so lange sie concentrirter wird, wobei sich die überschüssige Flusssäure mit Kieselerde in Fluorsiliciumgas verwandelt und verflüchtigt, und giefst die Chlorsäure von der übrigen Kieselerde, die noch mit Wasser gewaschen wird, ab. Berzelius.

Die wässrige Säure ist nach Gay-Lussac, Vauquelin, Berzelius farblos; aber nach Serullas ist die concentrirte gelblich, ohne doch salpetersaures Silberoxyd zu fällen. Auch die concentrirte ist nicht ölartig; sie röthet Lackmuspapier und entfärbt es dann schnell, Serullas; die verdünnte röthet Lackmus, und entfärbt es erst in einigen Tagen, Vauquelin. Die concentrirte Säure riecht, besonders beim Erwärmen, stechend, der Salpetersäure ähnlich, Vau-

QUELIN, SERULLAS; die verdünnte kalte ist geruchlos, GAY-LUSSAC. Sie schmeckt sehr sauer und zusammenziehend, VAUQUELIN. Sie fällt nicht die Blei-, Quecksilber- und Silber-Salze. VAUQUELIN.

Die wässrige Säure zersetzt sich nicht im Lichte. GAY-LUSSAC. Sie zersetzt sich beim Erwärmen über 40°; bei der Destillation derselben geht zuerst fast reines Wasser über, dann, unter Entwicklung von Chlor- und Sauerstoff-Gas, wässrige Ueberchlorsaure, aber keine Chlorsäure. SERULLAS. Während also ein Theil der Säure in seine Bestandtheile zerfällt, verwandelt sich ein anderer in Chlor und Ueberchlorsäure ($7ClO^5 = 5ClO^7 + 2Cl$). Schweflige Säure zersetzt die wässrige Chlorsäure in Schwefelsäure und Chlor oder Salzsäure, je nach dem Verhältnisse ($5SO^2 + ClO^5 = 5SO^3 + Cl$; und $6SO^2 + ClO^5 + HO = 6SO^3 + HCl$). Hydrothion zersetzt sie in Wasser und, je nach dem Verhältnisse, in Salzsäure und Schwefel, oder in Salzsäure und Schwefelsäure ($6HS + ClO^5 = 5HO + HCl + 6S$; und $3HS + 2ClO^5 = 2HCl + HO + 3SO^3$). Salzsäure zersetzt sie in Chlor und Wasser ($5HCl + ClO^5 = 5HO + 6Cl$), GAY-LUSSAC, VAUQUELIN. Auch phosphorige Säure und Phosphorwasserstoffgas wirken zersetzend. BERZELIUS. Weingeist und Aether wirken sehr zersetzend. Mehrfach zusammengefaltetes Fliefspapier, mit concentrirter Chlorsäure getränkt und herausgezogen, entzündet sich mit lebhaftem Feuer und starkem Geruche nach Chlorsäure. SERULLAS. Zink löst sich in der verdünnten Säure nach GAY-LUSSAC und nach BERZELIUS ohne Zersetzung derselben, unter Wasserstoffgasentwicklung, nach VAUQUELIN ohne Wasserstoffgasentwicklung, und unter Bildung von Salzsäure; nach meinem Versuche findet beides zugleich statt.

b. Mit den salzfähigen Basen erzeugt sie die *chlorsauren, hyperoxydirtsalzsauren Salze, Chlorates, Muriates suroxygénés*. Man erhalt sie: 1. Durch Zusammenbringen der wässrigen Säure mit der Salzbase. — 2. Durch Auflösen des Zinks und einiger andern Metalle in der verdünnten Säure. — 3. In Gesellchaft von Chlormetallen, von denen sie durch Krystallisation und auf andre Weise zu trennen sind, beim Hindurchleiten von überschüssigem Chlorgas durch ein in Wasser gelöstes oder vertheiltes reines oder kohlensaures, Alkali und nachheriges Erhitzen der Flüssigkeit (S. 733). Auch kann man ein Chloralkali mit wässriger unterchloriger Säure mischen, längere Zeit dem Sonnenlicht oder der Hitze des Wasserbades aussetzen, bis Alles in Chlormetall und chlorsaures Salz verwandelt ist, und hierauf die unterchlorige Säure durch Destillation wieder gewinnen, um damit wieder neue Mengen von Chloralkali zu behandeln. GAY-LUSSAC. — Die chlorsauren Salze werden sämmtlich in der Hitze zersetzt; die chlorsauren Metalloxyde entwickeln entweder die 5 At. Sauerstoff der Chlorsäure und 1 At. Sauerstoff der Basis, und

es bleibt Chlormetall (Alkalimetalle, Blei, Silber u. s. w.), oder, wenn das Metall gröfsere Affinität gegen den Sauerstoff als gegen das Chlor hat, so entwickeln sich nur die 5 At. Sauerstoff der Chlorsäure nebst Chlorgas, und es bleibt Metalloxyd (Erdmetalle). Manche chlorsaure Metalloxyde (wenigstens das Kalisalz) zerfallen bei der Temperatur, bei welcher die Sauerstoffgasentwicklung beginnt, in Chlormetall und überchlorsaures Salz. — Mit brennbaren Körpern, wie Kohle, Phosphor, Schwefel, Arsenik, Antimon, Schwefelmetallen, Zucker u. s. w. verpuffen die chlorsauren Salze, oft mit der gröfsten Gewalt, sowohl durch Erhitzung, als auch oft durch den Stofs, weil der an das Chlor nur lose gebundene Sauerstoff mit den brennbaren Körpern eine innigere Verbindung eingeht. Die mit brennbaren Stoffen gemengten chlorsauren Salze entzünden sich zum Theil durch Vitriolöl, wahrscheinlich, sofern dieses erhitztes Chloroxyd entwickelt, welches seinen Sauerstoff leicht an die brennbaren Körper abtritt. Im Vacuum erfolgt die Entzündung durch Vitriolöl nicht. HEARDER (*J. pr. Chem.* 26, 253). — Die chlorsauren Salze verwandeln, trocken damit erhitzt, Bleioxyd in Hyperoxyd, Manganoxyd bei Gegenwart von Alkali in Mangansäure u. s. w. — Vitriolöl zersetzt sie schon in der Kälte in Chloroxydgas, welches zum Theil vom Vitriolöl mit braungelber Farbe absorbirt bleibt, und welchem etwas Chlorgas und nach DAVY 1/20 Maafs Sauerstoffgas beigemengt ist, und in ein Gemisch von schwefelsaurem und überchlorsaurem Salz (S. 730); die hierbei eintretende Wärmeentwicklung veranlasst häufig Verpuffung des Chloroxyds, so dass sich Knistern und Knallen mit Blitzen einstellt. CHENEVIX, H. DAVY, STADION. Mit gleichviel Wasser verdünntes Vitriolöl wirkt in der Kälte nicht merklich auf chlorsaures Kali, aufser bei Gegenwart von Chlorkalium; hier entwickeln sich Chlorsäure und Salzäure, die sich zu gleichen Atomen zersetzen und gleiche Maafse Chloroxydgas und Chlorgas liefern. MARTENS. Die Lösung der chlorsauren Salze in nicht zu viel Wasser, mit Lackmustinctur, dann mit Vitriolöl kalt versetzt, zerstört die Farbe (Unterschied von salpetersauren Salzen), VOGEL, Sohn. Ihre mit Schwefelsäure versetzte wässrige Lösung entfärbt in der Wärme die Indigtinctur gleich den salpetersauren Salzen. ORFILA. — Salpetersäure treibt aus chlorsauren Salzen Chloroxydgas aus, mit Chlorgas und 1/5 Maafs Sauerstoffgas gemengt. H. DAVY. Chlorsaures Kali oder Natron, mit Salpetersäure bis zur Trockne erhitzt, entwickelt ein Gemenge von 6 Maafsen Chlorgas auf 13 M. Sauerstoffgas und lässt 3 At. salpetersaures Salz auf 1 At. überchlorsaures Salz ($4(KO, ClO^5) + 3 NO^5 = 3(KO, NO^5) + KO, ClO^7 + 3 Cl + 13 O$). PENNY (*Ann. Pharm.* 37, 203; auch *J. pr. Chem.* 23, 296). Salzsäure entwickelt beim schwachen Erwärmen ein Gemenge von 2 Maafs Chloroxydgas und 3 M. Chlorgas, als Euchloringas (S. 729). Phosphorsäure, Arsensäure, Kleesäure, Citronensäure und Weinsäure bewirken in der Hitze ähnliche Zersetzungen. Essig- und Benzoe-Säure wirken nicht zersetzend. CHENEVIX. Auch Hydrothion, arsenige Säure und Einfach-Chlorzinn

sind selbst in der Wärme ohne Wirkung auf wässriges chlorsaures Kali. Alle chlorsaure Salze sind in Wasser löslich, das Kalisalz am schwierigsten, die meisten so leicht, dass sie an der Luft zerfliefsen. Ihre wässrige Lösung fällt kein schweres Metallsalz, namentlich nicht die Silbersalze. Hierdurch erkennt man ihre Verunreinigung mit Chlormetallen und unterscheidet sie von brom- und iod-sauren Salzen. — Ihre wässrige Lösung zerstört nicht die Pflanzenfarben, aufser bei Gegenwart freier Säure. — Auch in Weingeist lösen sich mehrere chlorsaure Salze.

D. *Ueberchlorsäure.* ClO^7.

Oxydirte Chlorsäure, Acide perchlorique, Acide chlorique oxigéné, Acidum oxychloricum.

Bildung. 1. Im Kreise der Volta'schen Säule zeigt wässriges Chloroxyd anfangs kaum Gasentwicklung; nach einigen Stunden gibt es am + Pol wenig Sauerstoff- und Chlor-Gas, und am — Pol Wasserstoffgas, dessen Volum mehr als das Doppelte von dem am + Pol entwickelten Sauerstoff beträgt. Nach einiger Zeit ist die Flüssigkeit entfärbt und in wässrige Ueberchlorsäure verwandelt. Stadion. — 2. Bei der Destillation von wässriger Chlorsäure geht Ueberchlorsäure über. Serullas. — 3. Vitriolöl zersetzt chlorsaures Kali bei gelindem Erwärmen in Chloroxydgas, überchlorsaures Kali und zweifach schwefelsaures Kali. Stadion (S. 730). — 4. Chlorsaures Kali, einige Zeit in kochendem Schmelzen erhalten, zerfällt in sich entwickelndes Sauerstoffgas und in ein Gemisch von Chlorkalium und überchlorsaurem Kali, welcher ungefähr die Hälfte vom angewandten chlorsauren Kali beträgt. Serullas.

Nicht für sich bekannt.

Berechnung		nach Stadion		Maafs
Cl	35,4	38,7	Chlorgas	1
7 O	56	61,3	Sauerstoffgas	3,5
ClO^7	91,4	100,0		

($Cl^2O^7 = 2 \cdot 221{,}33 + 7 \cdot 100 = 1142{,}66$. Berzelius.)

Verbindungen. a. Mit Wasser. — α. *Krystallisirte Ueberchlorsäure.* — 1. Man dampft die wässrige Säure so weit ab, bis sie reichlich weifse Nebel verbreitet, giefst sie dann (höchstens 10 Gramm) nebst dem 4 bis 5fachen Volum Vitriolöl mittelst einer Trichterröhre in eine nicht tubulirte Retorte, leitet ihren Hals ohne allen Stöpsel in eine gekrümmte Röhre, die in einer Spitze ausgezogen und mit Wasser abgekühlt ist, und erhält das Gemisch, welches sich bald gelb färbt, in mäfsigem Kochen, bis die übergehenden Tropfen wegen gröfsern Wassergehaltes nicht mehr erstarren. Die meiste Säure entweicht, in Chlor- und Sauerstoff-Gas zersetzt, durch die ausgezogene Spitze, aber ein Theil der Säure fliefst langsam in die Röhre und

erstarrt. SERULLAS. — 2. Man destillirt 140 Th. (1 At.) überchlorsaures Kali mit 196 Th. (4 At.) Vitriolöl bei gelinder Wärme. Die Masse schmilzt (bei 2 At. Vitriolöl schmilzt sie nicht) und die Säure erstarrt im gut abgekühlten Retortenhalse; doch ist die Ausbeute gering. WEPPEN (*Ann. Pharm.* 29, 318). — Weiſse talgähnliche oder krystallische Masse, oder lange, 4seitige, mit 2 Flächen zugeschärfte Säulen. Schmilzt bei 45°. Stöſst an der Luft weiſse Nebel aus, und zerflieſst schnell. Jeder Tropfen der geschmolzenen Säure, in Wasser gegossen, macht Zischen, wie glühendes Eisen. SERULLAS.

β. *Wässrige Ueberchlorsäure.* — 1. Man bringt wässrige Chlorsäure in den Kreis der Volta'schen Säule (*s. Bildung der Ueberchlorsäure*). STADION. — 2. Man destillirt wässrige Chlorsäure bei gewechselter Vorlage, und verstärkt das Feuer allmälig, bis Alles übergegangen ist. Zuerst kommt Wasser mit Chlor, hierauf concentrirte Ueberchlorsäure, welche $\frac{1}{5}$ der angewandten Chlorsäure beträgt. SERULLAS. — 3. Man erhitzt in einer tubulirten Retorte 2 Th. überchlorsaures Kali mit 2 Th. Vitriolöl und 1 Th. Wasser bis zu 138°. Zuerst geht Wasser über, dann wässrige Ueberchlorsäure und zuletzt leicht ein wenig Chlor. Man befreit die destillirte Säure von beigemischter Schwefel- und Salz-Säure durch Barytwasser und Silberoxyd, und concentrirt sie durch behutsames Abdampfen. STADION. — 4. Man erhitzt in einer Retorte, welche ohne allen Kitt, höchstens mittelst Amianths, mit einem Vorstoſs, dann einer langen Röhre, dann einer in kaltes Wasser gesenkten tubulirten Vorlage verbunden ist, 5 Th. überchlorsaures Kali mit 10 Th. Vitriolöl (bei weniger Vitriolöl erhält man weniger Säure), welches keine Salpetersäure hält, und 1 Th. Wasser behutsam, so dass die Flüssigkeit nicht bis zum Sieden kommt, bis der durchsichtige flüssige Rückstand farblos geworden ist, und sich die Tropfen selbst bei etwas gesteigerter Hitze nur noch langsam folgen. Das ungefähr 3 Th. betragende Destillat von 45° B. wird, um es von freiem Chlor und Schwefelsäure zu befreien, mit der gesättigten Lösung von schwefelsaurem Silberoxyd gefällt, in eine Schale filtrirt, mit so viel frisch gefälltem und gut gewaschenem kohlensauren Baryt versetzt, dass alle Schwefelsäure gebunden wird, und ein wenig überchlorsaurer Baryt entsteht, hierauf in einer, mit derselben Vorrichtung, wie oben, versehenen Retorte bei sehr langsam steigender Erhitzung destillirt. Zuerst geht das meiste Wasser für sich über, dann, bei gewechselter Vorlage, die concentrirte Säure, 1,5 Th. betragend. Man destillirt fast bis zur Trockne; bei längerm Erhitzen würde sich das überchlorsaure Silberoxyd und Baryt zersetzen und Chlor entwickeln. NATIVEILLE (*J. Pharm.* 28, 498). — 5. Man

kocht überchlorsaures Kali mit überschüssiger Kieselflusssäure stark ein, wo sich beim Erkalten gallertartiges Fluor-Silicium-Kalium abscheidet, filtrirt, dampft ab, erkältet, filtrirt wieder, dampft die Flüssigkeit weiter ab, und destillirt sie. Dieser Methode gibt SERULLAS den Vorzug. — 6. Man zersetzt wässrigen überchlorsauren Baryt durch, im richtigen Verhältnisse zugesetzte Schwefelsäure, und filtrirt. O. HENRY (*J. Pharm.* 25, 268; auch *Ann. Pharm.* 31, 345).

Die verdünnte Säure wird durch behutsames Abdampfen, am besten in einer Retorte, wobei anfangs fast reines Wasser übergeht, concentrirt; zeigt sie eine rosenrothe Farbe, von Mangan-haltigem chlorsauren Kali herrührend, so ist sie nach dem Abdampfen durch Destillation zu reinigen. SERULLAS.

Die möglichst concentrirte Säure zeigt 1,65 spec. Gewicht, ist farblos, raucht etwas an der Luft und kocht bei 200°. SERULLAS. Sie ist ölig, wie Vitriolöl, und zeigt 60 bis 65° B. NATIVEILLE. — Die Säure ist geruchlos, schmeckt stark und angenehm sauer, röthet Lackmus, ohne es zu bleichen, verdampft ungefähr bei 138° ohne Zersetzung, und wird weder durch das Sonnenlicht zersetzt, noch durch Hydrothion, schweflige Säure oder Salzsäure. STADION. Sie zersetzt sich auch nicht beim Erhitzen mit Salzsäure oder Weingeist. Mit der concentrirten Säure getränktes Papier entzündet sich nicht von selbst, zeigt aber, mit einer glühenden Kohle berührt, lebhaftes Funkensprühen und Verknistern. Papier, in den Dampf der in einer Röhre kochenden Säure gehalten, entzündet sich lebhaft. An der Luft zieht die concentrirte Säure Wasser an. SERULLAS.

b. Mit Salzbasen. *Ueberchlorsaure Salze, Perchlorates.* Die Ueberchlorsäure hat eine sehr grofse Affinität zu den Salzbasen. Die Salze werden theils durch Zusammenbringen von Säure und Basis erhalten, theils nach dem über die Bildung der Säure (s. 736) Gesagten (s. aufserdem *überchlorsaures Kali* und *überchlorsauren Baryt*. Aus dem Kalisalze lassen sich durch Fällung mit kieselflusssauren Salzen, und aus dem Barytsalze durch Fällung mit schwefelsauren Salzen andere überchlorsaure Salze erhalten. — Um die zerfliefslichen überchlorsauren Salze krystallisirt zu erhalten, lässt SERULLAS ihre weingeistige Lösung in der Darre verdunsten. — Die überchlorsauren Salze zersetzen sich erst bei einer stärkern Hitze, als die chlorsauren, aber auf ähnliche Weise, entweder in Chlormetall und Sauerstoffgas, oder in Metalloxyd, Sauerstoffgas und Chlorgas. — Sie verpuffen heftig auf glühenden Kohlen; doch ist nach STADION ihre Verpuffung mit brennbaren Körpern nicht so heftig, wie die der chlorsauren Salze. Hydrothion zersetzt nicht ihre wässrigen Lösungen. Sie werden durch die stärksten Säuren, selbst durch Schwefelsäure unter 100° nicht zer-

setzt. Stadion. Sie geben daher mit Vitriolöl oder Salzsäure keine gelbe Färbung; Unterschied von den chlorsauren Salzen. Serullas. — Alle überchlorsaure Salze lösen sich in Wasser, Stadion, und alle sind zerfliefslich, ausgenommen das Ammoniak-, Kali-, Bleioxyd- und Quecksilberoxydul-Salz, Serullas; das Kalisalz ist das am schwersten lösliche. Die Ueberchlorsäure fällt daher aus Kalisalzen, sogar aus der Weinstein-Lösung noch etwas überchlorsaures Kali. Serullas. Ihre wässrige Lösung fällt kein schweres Metallsalz. Stadion. — Die zerfliefslichen Salze lösen sich auch in Weingeist, das Kalisalz nicht.

Dass die Ueberchlorsäure ihres gröfsern Gehalts an Sauerstoff ungeachtet in ihrer Verbindung mit Wasser oder Salzbasen schwieriger zersetzt wird, als die Chlorsäure, rührt ohne Zweifel daher, dass sie, als eine stärkere Säure, von Wasser und Salzbasen mit stärkerer Affinität gehalten wird.

Chlor und Wasserstoff.

Salzsäure. HCl.

Hydrochlorsäure, Hydrochlor, Chlorwasserstoffsäure, Chlorwasserstoff, Kochsalzsäure, Seesalzsäure, Acide muriatique, Acide hydrochlorique, Acide chlorhydrique, Acidum Salis s. muriaticum; und als Gas: *salzsaures Gas, Hydrochlorgas, Chlorwasserstoffgas, Gas acide muriatique, Gas acidum muriaticum.* — Findet sich in Gasgestalt in den Dämpfen der Vulkane.

Bildung. 1. Ein Gemenge aus gleichen Maafsen Chlor- und Wasserstoff-Gas, dem Sonnenlichte ausgesetzt, verwandelt sich augenblicklich unter Feuerentwicklung und Verpuffung in salzsaures Gas; schwächeres Licht, wie Tageslicht, bewirkt langsame Vereinigung; im Dunkeln bleiben beide Gase unvereinigt. Gay-Lussac u. Thénard. — Häufig erfolgt im Sonnenlicht keine rasche, sondern nur eine langsame Vereinigung; so gieng es Bischof (*Kastn. Arch.* 1, 443 *u. in s. Lehrb.* 1, 93) und mir besonders oft im Winter; selbst als Bischof die Temperatur des Sperrwassers so sehr erhöhte, als es die Hand nur ertragen konnte, erfolgte in der Sonne bei heiterm Himmel im Winter keine Verpuffung. In andern Fällen erfolgte dieselbe schon im Tageslichte; bei Silliman (*Sill. amer. J.* 3, 343; auch *Ann. Phil.* 19, 153; auch *N. Tr.* 7, 2, 161), als der Himmel mit dicken Schneeflocken bedeckt war; bei mir, als ich an einem heitern Sommertage im Freien, im Schatten eines Hauses, die Gase zusammentreten liefs und das Glas eben in das Sonnenlicht bringen wollte. Auch bei Liebig (*Pogg.* 24, 281) explodirte das Gemenge in der warmen Hand, ohne Einwirkung des Sonnenlichtes. — Ein Gemenge von 1 Maafs Wasserstoffgas auf 1½ Chlor explodirt schon im Tageslichte, ein Gemenge nach gleichen Maafsen nur im Sonnenlicht. Döbereiner (*Pogg.* 25, 189). — Die Verpuffung durch das Sonnenlicht tritt ein, wenn das Gemenge in weifsem Glase eingeschlossen ist; unter dunkelblauem erfolgt die Verbindung ohne Explosion innerhalb einer Minute; unter rothem Glase gar nicht oder sehr langsam. Seebeck. An einem heitern Sommertage erfolgte bei Bischof die Verpuffung auch hinter blauem Glase. Ein Gemenge von 1 M. Wasserstoffgas auf 1½ bis 2 M. Chlorgas verpufft schon in dem durch Wolken gedämpften Sonnenlichte, in grünen Arzneigläsern und in den rothen

Strahlen des Morgenlichtes; ein Gemenge von gleichen Maafsen verpufft nur im vollen Sonnenlichte in farblosen, violetten oder blauen Gläsern; in grünen oder rothen Gläsern dem Sonnenlichte oder in farblosen dem Tageslichte dargeboten, verbindet es sich langsam; in pomeranzengelben Gläsern im Sonnenlichte gar nicht. SUCCOW (*Pogg.* 32, 387). — Das Licht des indianischen Weifsfeuers bewirkt nach SEEBECK Verpuffung; dessgl. nach DRUMMOND (*Pogg.* 9, 171) das Licht des im Sauerstoffgebläse glühenden Kalks (S. 485); nach BISCHOF weder das Licht des indianischen Weifsfeuers, noch das Licht des auf 2 entgegengesetzten Seiten vom Gasgemenge in Sauerstoffgas verbrennenden Phosphors. BRANDE (*Ann. Chim. Phys.* 19, 205) bewirkte die Verbindung, oft selbst mit Explosion, durch das lebhafte Licht der die Kette der Volta'schen Säule schliefsenden Kohle, nicht durch das Licht, das sich beim Verbrennen des ölerzeugenden Gases entwickelte. — Auch wenn man in das Gemenge einen bis zu 150° erhitzten Ziegelstein, oder einen flammenden Körper bringt, oder wenn man das Gemenge durch eine glühende Röhre leitet, oder wenn man durch dasselbe den elektrischen Funken schlagen lässt, so findet die Vereinigung unter heftiger Explosion statt. GAY-LUSSAC u. THÉNARD. — Die Verpuffung durch den elektrischen Funken zeigt sich noch bei 24facher Verdünnung als ein blitzähnliches Leuchten; auch wenn zu 1 Maafs des Gemenges 18 M. Sauerstoffgas gefügt sind, ist es auf diese Art noch entzündlich. H. DAVY. — BLUNDELL's Angabe, dass Platinschwamm die Verbindung einleite, widersprechen DÖBEREINER und FARADAY.

2. Das Chlor zersetzt vermöge seiner grofsen Affinität zum Wasserstoff alle Wasserstoffverbindungen, die Flusssäure ausgenommen. — Das Wasser für sich zersetzt es nicht im Dunkeln, aber langsam im Lichte, schon im Tageslichte, schneller in der Glühhitze (indem man Chlorgas mit Wasserdampf durch eine glühende Porcellanröhre leitet), Sauerstoffgas entwickelnd. (S. 125, oben.) Ist neben Chlor und Wasser noch ein Körper gegeben, der einige Affinität gegen den Sauerstoff des Wassers hat, z. B. Boron, Phosphor, Schwefel, Selen, Iod, phosphorige Säure, schweflige Säure, Metalle und organische Stoffe (vermöge ihres Gehalts an Kohlenstoff), so erfolgt unter Oxydation derselben die Zersetzung des Wassers und die Bildung von Salzsäure sehr leicht. — Das Chlor verbindet sich schon bei gewöhnlicher Temperatur mit dem Wasserstoff des Phosphor- und Arsen-Wasserstoffgases, des Hydrothions, Hydriods und Ammoniaks und vieler organischer Verbindungen, wie des Weingeistes, Aethers, flüchtigen Oels, Fetts und Harzes; das ölerzeugende Gas zersetzt es nur bei höherer Temperatur; das Kohlenwasserstoffgas am Sonnenlichte mit Verpuffung. GAY-LUSSAC u. THÉNARD.

Darstellung. 1. *Als Gas.* Kochsalz wird mit gleichviel Vitriolöl in einem Gasentwicklungsapparate zusammengebracht und allmälig gelinde erhitzt (*Schema* 50). Das Gas wird über Quecksilber aufgefangen.

2. *Im tropfbaren Zustande.* (S. 254 u. 255.)

Eigenschaften. Im tropfbaren Zustande farblose Flüssigkeit, an lichtbrechender Kraft der tropfbaren Kohlensäure gleichkommend. FARADAY. Bricht das Licht schwächer als Wasser, stärker als tropfbare Kohlensäure. Ist im Anfang blassgelb, entfärbt sich aber am Lichte, ein Beweis, dass die Färbung unwesentlich ist, und wohl von organischer Materie des Staubes in der Röhre [von brenzlicher Materie des Salmiaks] herrührt. NIEMANN (*Br. Arch.* 36, 185; *Ann. Pharm.* 1, 32). — Spannung, spec. Gew. und lichtbrechende Kraft des Gases (S. 232, 249 u. 90). Das Gas ist farblos. Es raucht an der feuchten Luft; riecht eigenthümlich sauer, erstickend; nicht athembar; macht Entzündung und Jucken der Haut. Röthet stark Lackmus. Nicht brennbar; löscht brennende Lichter aus, doch zeigt ihre Flamme vor dem Verlöschen einen grünen Saum.

	Berechnung.			Maafs.	Sp. Gew.
Cl	35,4	97,25	Chlorgas	1	2,4543
H	1	2,75	Wasserstoffgas	1	0,0693
HCl	36,4	100,00	Salzsaures Gas	2	1,2618

(HCl = 6,24 + 221,33 = 227,57. BERZELIUS.)

Zersetzungen. 1. Durch fortgesetztes Hindurchschlagen elektrischer Funken kann man höchstens $^1/_{35}$ des Gases in Chlorgas und Wasserstoffgas zerlegen. W. HENRY. Denn umgekehrt bewirkt der elektrische Funken wieder die Vereinigung des Chlors mit dem Wasserstoff (S. 740). — Die Zersetzung der wässrigen Säure durch den el. Strom (S. 403, oben). — 2. Salzsaures Gas, mit 1 $^1/_2$ Maafs Sauerstoffgas gemengt, bildet durch Elektrisiren Wasser und Chlorgas; auch Platinschwamm, in diesem Gemenge allmälig erwärmt, fängt bei 121° an, Wasser zu bilden und Chlor abzuscheiden. W. HENRY. — 3. Salzsäure und schweflige Säure zersetzen sich nicht in wässriger, aber in trockner Gasgestalt, über Quecksilber, in Wasser, Chlor und Schwefel. DUMAS (*Traité de Chim.* 1, 146). — 4. 2 Maafs salzsaures Gas zersetzen sich mit 1 Maafs unterchlorigsaurem Gas unter Wärmeentwicklung in 1 M. Wasserdampf und 2 M. Chlorgas. Eben so wirkt das salzsaure Gas auf wässrige unterchlorige Säure. BALARD. Nach Atomen: HCl + ClO = HO + 2Cl; nach Maafsen: 2 M. salzsaures Gas halten 1 Cl und 1 H; 1 M. unterchlorigs. Gas hält 1 Cl und $^1/_2$ O; 1 H bildet mit $^1/_2$ O 1 Wasserdampf; 2 Cl werden frei. — 5. Metalle, namentlich Kalium bei der gewöhnlichen Temperatur, Zink (*Schema* 9), Zinn u. s. w. in der Hitze, Quecksilber, besonders beim Elektrisiren, zersetzen 1 Maafs salzsaures Gas in Chlormetall und in $^1/_2$ Maafs Wasserstoffgas. — 6 Viele salzfähige Metalloxyde (nicht die Erden) zerfallen mit Salzsäure theils bei gewöhnlicher, theils bei etwas erhöhter Temperatur mit salzsaurem Gas in Wasser und trocknes Chlormetall. Hierbei zeigen Baryt und Strontian Erglühen, und Kalk starke Wärmeentwicklung. CHEVREUL (*Ann. Chim.* 84, 285). Mit der wässrigen Säure bilden nur Bleioxyd, Kupferoxydul, Quecksilberoxydul und Silberoxyd trockne Chlormetalle; die übri-

gen Oxyde geben Lösungen, die als wässrige Chlormetalle oder als wässrige salzsaure Metalloxyde zu betrachten sind. — 7. Mit Metallhyperoxyden und einigen Metallsäuren, wie Braunstein, Bleihyperoxyd, Chromsäure u. s. w., gibt salzsaures Gas und wässrige Salzsäure Chlormetall (oder salzsaures Metalloxyd) und Chlor. ($MnO^2 + 2HCl = MnCl + 2HO + Cl.$) — Kohle, Phosphor und Schwefel zeigen auf die Salzsäure bei keiner Temperatur eine zersetzende Wirkung.

Verbindungen. — a. Mit Wasser. — *Wässrige Salzsäure, liquide Salzsäure, Salzsäure* schlechtweg, *Salzgeist, saurer Salzgeist, rauchender Salzgeist, Spiritus salis acidus, fumans.*

Das salzsaure Gas verdichtet sich mit dem Wasserdampf der Luft zu Nebeln wässriger Salzsäure; es wird schnell vom Eise unter Schmelzung desselben verschluckt; noch schneller vom Wasser, unter beträchtlicher Wärmeentwicklung. Das Wasser absorbirt nicht ganz ein gleiches Gewicht salzsaures Gas; nach H. DAVY absorbirt 1 Maafs Wasser bei gewöhnlicher Temperatur 480 Maafse Gas, und erhält dadurch ein spec. Gewicht von 1,2109.

Darstellung. Man übergiefst in einem Glaskolben a (*App.* 50) 8 Th. Kochsalz mit einem kaltgewordenen Gemisch von 13 Th. Vitriolöl und 3 Th. Wasser, verbindet den Kolben mittelst 3 Schenkelröhren, von welchen die mittlere eine Weltersche Sicherheitsröhre ist, mit 3 in Wasser gesenkten, und oben mit feuchterhaltenem Papier umgebenen Woulfeschen Flaschen, von welchen die erste b sehr wenig Wasser enthält, die zweite c ungefähr so viel destillirtes Wasser, wie man Kochsalz anwandte, und die dritte d weniger, und erhitzt den Kolben im Sandbade oder über freiem Feuer allmälig lange nicht bis zum Glühen, bis kein Wasserdampf mehr übergeht. In der ersten Flasche sammelt sich eine schwächere Salzsäure, weil zuletzt die Wasserdämpfe übergehen, und durch minder flüchtige Stoffe, wie Selen, Chlorarsen, Chlorzinn und Chloreisen, verunreinigt. Die 8 Th. Wasser der zweiten Flasche sind in ungefähr 13 Th. reine wässrige Salzsäure von 1,145 spec. Gew. verwandelt; hielt das Vitriolöl Salpetersäure, so kann sie mit freiem Chlor verunreinigt sein. Das Wasser der dritten Flasche hat die geringe Menge Salzsäure aufgenommen, welche in der zweiten nicht absorbirt wurde, und kann bei einer folgenden Operation in der zweiten Flasche weiter gesättigt werden. Will man eine noch stärkere Säure erhalten, so bringt man in die zweite Flasche weniger Wasser. — Das Kochsalz vor der Anwendung durch Erhitzen verknistern zu lassen, ist nutzlos. Nicht mit Wasser verdünntes Vitriolöl ist minder geeignet, weil es sogleich beim Eingiefsen, ehe der Apparat verbunden ist, viel salzsaures Gas entwickelt, und weil die Masse beim Erhitzen leichter übersteigt. Bei 1 At. Vitriolöl auf 1 At. Kochsalz (49 : 60) wird auch bei starkem Erhitzen lange nicht alle Salzsäure entwickelt; der Rückstand ist ein Gemenge von 2fach schwefelsaurem Natron und unzersetztem Kochsalz; auch bei 1½ At. Vitriolöl erhält man nur etwa ⅔ der Salzsäure; aber bei 2 At. Vitriolöl auf 1 At. Kochsalz (98 : 60) erfolgt die Zersetzung vollständig und bei geringer Hitze, und der selbst nach dem Erkalten noch halbflüssige Rückstand von zweifach schwefelsaurem Natron ist leicht auszuleeren. vgl.

GEIGER (*N. Tr.* 3, 1, 462 und 4, 2, 462). WITTSTEIN (*Repert.* 63, 225). GREGORY (*Ann. Pharm.* 41, 375).

Im Grofsen bereitet man die *käufliche Salzsäure* durch bis zum Glühen steigendes Erhitzen von 1 At. Kochsalz mit 1 At. Vitriolöl oder etwas verdünnterer Schwefelsäure in horizontalen gufseisernen Cylindern (seltner in Glasretorten oder gufseisernen oder bleiernen Kesseln). Das entwickelte Gas wird gewöhnlich mittelst Schenkelröhren in mehrere Wasser-haltende Flaschen nach einander geleitet; oder in einen langen, allmälig aufsteigenden, gemauerten Canal, in welchem dem salzsauren Gase ein dünner Strom Wasser entgegenfliefst.

Verunreinigungen der wässrigen Salzsäure, besonders der käuflichen:

Schweflige Säure; vorzüglich durch die Wirkung der Schwefelsäure auf das Eisen beim stärkern Erhitzen erzeugt. Die Säure trübt sich, mit $^1/_4$ Th. Zinnsalz und 2 Th. Wasser versetzt, oft erst nach einigen Minuten, erst gelb, dann braun und setzt braunes Schwefelzinn ab. GIRARDIN (*J. Pharm.* 21, 161; auch *J. pr. Chem.* 6, 81). Sie entfärbt schwefelsaures Manganoxyd, GAY-LUSSAC (was aber auch bei Gegenwart von salpetriger Säure erfolgt). Sie gibt mit Hydrothion einen Schwefelniederschlag. Mit Wasser und Chlorbaryum versetzt, gibt sie, vom etwa gefällten schwefelsauren Baryt abfiltrirt, beim Kochen mit Salpetersäure einen neuen Niederschlag.

Schwefelsäure. Sie fällt, auch verdünnt, Chlorbaryum.

Chlor; wenn das Vitriolöl Salpetersäure oder das Kochsalz ein salpetersaures Salz enthält. Gelbe Farbe; Geruch; Fällung von Schwefel aus Hydrothion; Lösung von Blattgold; Entfärbung der Indiglösung.

Salpetrige Säure; aus demselben Grunde. Prüfung mit Vitriolöl und Eisenvitriol (S. 622).

Chlorarsen; von arsenhaltender Schwefelsäure herrührend. WACKENRODER (*Repert.* 46, 225; 47, 337) fand in einer käuflichen Salzsäure $^1/_{11934}$, DUPASQUIER (*J. Pharm.* 27, 717) $^1/_{1825}$, WITTSTEIN (*Repert.* 72, 323) $^1/_{720}$ und REINSCH (*J. pr. Chem.* 24, 244) gar $^1/_{609}$ an metallischem Arsen. Ohne Zweifel befindet sich das Arsen in der Salzsäure in der so flüchtigen Form des Chlorarsens. DUPASQUIER. Bereitet man daher Salzsäure aus Kochsalz und Arsen-haltender Schwefelsäure in dem oben beschriebenen Woulfeschen Apparate, so wird auch die Salzsäure der zweiten Flasche, c, arsenhaltig, wenn die erste Schenkelröhre nicht in das Wasser der ersten Flasche, b, eintaucht. WACKENRODER. Erhitzt man arsenhaltende käufliche Säure in einer Retorte, die mit einer leeren tubulirten Vorlage verbunden ist, aus welcher eine Schenkelröhre das salzsaure Gas in Wasser leitet, so wird auch dieses arsenhaltig. DUPASQUIER. — Arsenhaltende Salzsäure gibt mit dem Apparat von MARSH Arsenflecken; sie überzieht Quecksilber mit einer braunen Haut, WITTSTEIN; sie lässt, mit Salpetersäure abgedampft, Arsensäure, während sie, für sich verdunstet, keinen Rückstand lässt, DUPASQUIER; sie gibt mit Hydrothion gelbe Flocken von Schwefelarsen. Fällt man sie durch Hydrothion und destillirt sie, ohne den Niederschlag zu entfernen, so hält das Destillat noch Arsen, weil das Schwefelarsen in der Hitze durch die concentrirte Salzsäure wieder zersetzt wird. DUPASQUIER. Man hat daher die durch Hydrothion völlig gefällte Salzsäure durch Amianth zu filtriren, DUPASQUIER; oder man mischt sie vor dem Durchleiten des Hydrothiongases mit gleichviel Wasser und filtrirt sie durch Papier. WACKENRODER, DUPASQUIER. Aber vom Papier nimmt sie organische Materie auf, welche ihr beim Kochen eine gelbe Färbung ertheilt, und wovon sie durch Destillation zu befreien ist. WITTSTEIN. Daher ist es besser, zur Bereitung der Salzsäure arsenfreie Schwefelsäure anzuwenden.

Zweifach-Chlorzinn geht im Anfange der Destillation in die erste Woulfesche Flasche über, wenn das Vitriolöl Zinnoxyd enthält. Solche

Salzsäure gibt mit Hydrothion nach mehreren Tagen einen braunen Niederschlag, der vor dem Löthrohr ein Zinnkorn liefert. BERZELIUS (*Pogg.* 33, 24).

Natron, *Kalk* und andere *fixere Stoffe* bleiben beim Abdampfen der Salzsäure zurück.

Die wässrige Salzsäure ist farblos, wenn sie nicht durch eine Spur von Eisenoxyd, Chlor, oder organische Materien gelb gefärbt ist. Sie gefriert erst unter dem Gefrierpuncte des Quecksilbers zu einer butterartigen Masse. Lichtbrechende Kraft, die des Wassers = 1,0 gesetzt, bei Salzsäure von 1,055 spec. Gewicht = 1,053; bei 1,087 spec. Gewicht = 1,088; bei 1,121 spec. Gewicht = 1,121; bei 1,146 spec. Gewicht = 1,138 und bei 1,177 spec. Gewicht = 1,180; also nimmt sie mit der Dichtigkeit in einem geraden einfachen Verhältnisse zu. CRIGHTON (*Quart. J. of Sc.* 17, 182; auch *Schw.* 32, 328). — In concentrirtem Zustande raucht sie an der Luft; sie kocht um so leichter, je concentrirter sie ist, indem sich ein Theil des salzsauren Gases aus ihr entwickelt; bei geringerer Concentration siedet sie dagegen schwieriger als Wasser. Eine starke Säure wird durch Kochen schwächer, eine schwache stärker, und am Ende ist der Rückstand von beiden der Stärke nach gleich. DALTON. — Die bei 0° gesättigte Salzsäure von 1,2109 spec. Gew. scheint auf 1 At. Salzsäure 6 At. Wasser zu enthalten = 6HO, HCl. KANE. Die Säure, deren Siedpunct constant ist, hält 20 Proc. salzsaures Gas, also 1 At. Säure auf 16 At. Wasser; das spec. Gew. ihres Dampfes beträgt 0,691, also sind in 9 Maafs desselben 1 M. salzsaures Gas und 8 M. Wasserdampf ohne Verdichtung vereinigt. BINEAU (*Ann. Chim. Phys.* 68, 422). — Die Salzsäure schmeckt sehr sauer, wirkt wenig ätzend. Riecht rein stechend sauer, jedoch bei Verunreinigung mit Eisen safranartig.

Die wässrige Salzsäure ist mit Wasserstoffhyperoxyd mischbar, und absorbirt etwas kohlensaures Gas.

Procentgehalt der wässrigen Salzsäure an salzsaurem Gas.

Nach EDM. DAVY, bei 25°.

Spec. Gew.	Säure-proc.	Spec. Gew.	Säure-proc.
1,21	42,43	1,11	20,30
1,20	40,80	1,10	20,20
1,19	38,38	1,09	18,18
1,18	36,36	1,08	16,16
1,17	34,34	1,07	14,14
1,16	32,32	1,06	12,12
1,15	30,30	1,05	10,10
1,14	28,28	1,04	8,08
1,13	26,26	1,03	6,06
1,12	24,24	1,02	4,04
		1,01	2,02

Nach KIRWAN u. DALTON.

Spec. Gew.	Säure-proc.	Sied-punct.
1,199	34,01	49° ?
1,181	31,09	65
1,166	28,29	76
1,154	26,57	87
1,144	24,84	100
1,136	23,25	103
1,127	21,06	105
1,121	20,74	109
1,094	16,08	111
1,075	13,16	109
1,064	11,16	107
1,047	8,62	105
1,035	6,92	104
1,018	3,52	102
1,009	1,86	101

Nach A. Ure (*Handwörterbuch d. prakt. Chem.* 99).

Spec. Gew.	Proc.	Spec. Gew.	Proc.	Spec. Gew.	Proc.	Spec. Gew.	Proc.
1,2000	40,777	1,1515	30,582	1,1000	20,288	1,0497	10,194
1,1982	40,369	1,1494	30,174	1,0980	19,980	1,0477	9,768
1,1964	39,961	1,1473	29,767	1,0960	19,572	1,0457	9,379
1,1946	39,554	1,1452	29,359	1,0939	19,165	1,0437	8,971
1,1928	39,146	1,1431	28,951	1,0919	18,757	1,0417	8,563
1,1910	38,738	1,1410	28,544	1,0899	18,349	1,0397	8,155
1,1893	38,330	1,1389	28,136	1,0879	17,941	1,0377	7,747
1,1875	37,923	1,1369	27,728	1,0859	17,534	1,0357	7,340
1,1859	37,516	1,1349	27,321	1,0838	17,126	1,0337	6,932
1,1846	37,108	1,1328	26,913	1,0818	16,718	1,0318	6,524
1,1822	36,700	1,1308	26,505	1,0798	16,310	1,0298	6,116
1,1802	36,292	1,1287	26,098	1,0778	15,902	1,0279	5,709
1,1782	35,884	1,1267	25,690	1,0758	15,494	1,0259	5,301
1,1762	35,476	1,1247	25,282	1,0738	15,087	1,0239	4,893
1,1741	35,068	1,1226	24,874	1,0718	14,679	1,0220	4,486
1,1721	34,660	1,1206	24,466	1,0697	14,271	1,0200	4,078
1,1701	34,252	1,1185	24,058	1,0677	13,363	1,0180	3,670
1,1681	33,845	1,1164	23,650	1,0657	13,456	1,0160	3,262
1,1661	33,437	1,1143	23,242	1,0637	13,049	1,0140	2,854
1,1641	33,029	1,1123	22,834	1,0617	12,641	1,0120	2,447
1,1620	32,621	1,1102	22,426	1,0597	12,233	1,0100	2,039
1,1599	32,213	1,1082	22,019	1,0577	11,825	1,0080	1,631
1,1578	31,805	1,1061	21,611	1,0557	11,418	1,0060	1,224
1,1557	31,398	1,1041	21,203	1,0537	11,010	1,0040	0,816
1,1536	30,990	1,1020	20,796	1,0517	10,602	1,0020	0,408

b. Mit den Salzbasen. *Salzsaure Salze.* s. *Chlormetalle.*

c. Mit organischen Verbindungen, wie Weingeist, flüchtigen Oelen u. s. w.

Zweifach-Chlorwasserstoff, Bichlorure d'Hydrogène? — Concentrirte Salzsäure zerfällt mit Bleihyperoxyd bei gewöhnlicher Temperatur in Chlorblei, Wasser und Chlor ($PbO^2 + 2HCl = PbCl + 2HO + Cl$). Fügt man aber zu der Salzsäure, die sich in einer Röhre mit dünnen Wandungen, von einer Frostmischung umgeben, befindet, nach und nach das Hyperoxyd, so entsteht ohne Chlorentwicklung ein Niederschlag von Chlorblei und eine gelbe Flüssigkeit, welche vielleicht Zweifach-Chlorwasserstoff hält ($PbO^2 + 3HCl = PbCl + 2HO + HCl^2$). Die Flüssigkeit, sich selbst überlassen, entwickelt mehrere Tage hindurch Chlor; sie gibt mit Zink oder Quecksilber Chlormetall neben freier Salzsäure, wirkt entfärbend und entwickelt mit Kleesäure kohlensaures Gas. Jedoch hält die Flüssigkeit auch Blei gelöst, welches bei Wasserzusatz als Bleihyperoxyd niederfällt, sie hält daher vielleicht $PbCl^2$. Millon (*J. Pharm.* 28, 299). — Sollte die Flüssigkeit nicht unterchlorigsaures Bleioxyd halten? ($2PbO^2 + 2HCl = PbCl + 2HO + PbO, ClO$) Gm.

Chlor und Kohlenstoff.

Kohle äufsert selbst in der Glühhitze keine Wirkung auf das Chlor, aufser sofern ein geringer Gehalt an Wasserstoff anfangs etwas Salzsäure erzeugt. Gay-Lussac, Thénard, H. Davy.

Chlorkohlenstoff und *Oel des ölerzeugenden Gases* s. bei den *organischen Verbindungen.*

Phosgen. CO Cl.

Chlor-Kohlenoxyd, Acide chloroxycarbonique, Phosgengas, Gas chloroxycarbonique.

Bildung u. Darstellung. 1. Chlorgas, mit einem gleichen Maafse Kohlenoxydgas in einem luftleer gepumpten Gefäfse in vollkommen trockenem Zustande gemengt, zeigt im Dunkeln keine Einwirkung auf dasselbe, vereinigt sich aber mit ihm im Tageslicht in 24 Stunden, im Sonnenlicht in wenigen Minuten, zu einer Gasart von der Hälfte des vorigen Volums. J. Davy. — 2. Kohlenoxydgas, über glühendes Chlorblei oder Chlorsilber geleitet, gibt unter Reduction der Metalle Phosgengas. Göbel (*J. pr. Chem.* 6, 388).

Eigenschaften. Farbloses Gas. Spec. Gewicht und lichtbrechende Kraft (S. 249 u. 90). Raucht nicht an der Luft; riecht noch unangenehmer und erstickender, als Chlorgas; macht Thränen der Augen; röthet feuchtes Lackmuspapier. J. Davy.

Berechnung nach J. Davy.				Maafs.	Sp. Gew.
CO	14	28,34	Kohlenoxydgas	1	0,9706
Cl	35,4	71,66	Chlorgas	1	2,4543
CO,Cl	49,4	100,00	Phosgengas	1	3,4249

(CO, Cl^2 = 176,44 + 2 . 221,33 = 619,10. Berzelius.)

Lässt sich nicht wohl als Kohlensäure betrachten, in welcher 1 At. O durch 1 At. Cl ersetzt ist, denn 1 Maafs Phosgengas verdichtet 2 M. Ammoniakgas, dagegen 1 M. kohlensaures Gas höchstens 1 Maafs; ist vielmehr kohlensaurer Zweifach-Chlorkohlenstoff = CO^2, CCl^2. H. Rose (*Pogg.* 52, 77). Andrerseits ist zu beachten, dass CCl^2 nicht bekannt ist.

Zersetzungen. 1. Weder mit Sauerstoffgas, noch mit Wasserstoffgas gemengt, lässt es sich durch den elektrischen Funken detoniren; hingegen mit ½ Maafs Sauerstoffgas und 1 M. Wasserstoffgas zugleich gemengt, verpufft es lebhaft durch den elektrischen Funken zu Salzsäure und Kohlensäure. Wasser bringt rasch (nach Serullas, *Ann. Chim. Phys.* 22, 187, nur langsam) dieselbe Zersetzung hervor. — 2. Kalium verwandelt sich in diesem Gase, unter völliger Vernichtung desselben, indem ein Theil des Kaliums das Chlor aufnimmt, der andere Theil den Sauerstoff des Kohlenoxyds, ohne Feuererscheinung in Chlorkalium und Kali unter Abscheidung von Kohle. — 3. Erhitztes Arsen, Antimon, Zink und Zinn werden im Gase ohne Feuerentwicklung zu Chlormetallen, unter Abscheidung eines, dem zersetzten Phosgengas gleichen, Volums Kohlenoxydgas. — 4. Zinkoxyd bildet, in Phosgengas erhitzt, indem es dem Kohlenoxyd das Chlor entzieht und dafür seinen Sauerstoff an dasselbe abtritt, Chlorzink und kohlensaures Gas von unverändertem Volum. — Antimonoxyd bildet Chlorantimon und antimonige oder Antimonsäure, und Kohlenoxydgas bleibt. — Phosphor und Schwefel, in dem Phosgengase sublimirt, wirken nicht auf dasselbe ein. J. Davy.

Verbindungen. a. Mit Chlorschwefel. — b. Mit Ammoniak. — c. Mit Chlorarsen. — d. Mit Weingeist.

Chlor und Boron.

Chlorboron. BCl^3.

Chlorure de Bore; als Gas: *Chlorborongas.*

Bildung. 1. Frisch dargestelltes, noch nicht im Vacuum erhitztes Boron entzündet sich von selbst im Chlorgas und brennt lebhaft; vorher erhitztes brennt erst bei höherer Temperatur. BERZELIUS. — 2. Chlorgas, in Berührung mit einem glühenden Gemenge von Kohle und Boraxsäure, bildet Chlorboron und Kohlenoxyd. DUMAS. ($BO^3 + 3C + 3Cl = BCl^3 + 3CO$.) Das erhaltene Gasgemenge hält 3 Maafs Kohlenoxydgas auf 2 M. Chlorborongas. DUMAS.

Darstellung. 1. Man leitet trocknes Chlorgas über scharf getrocknetes, in dem erweiterten Theile einer Röhre glühendes Boron, fängt das Gas über Quecksilber auf, und entfernt durch Schütteln damit das beigemengte freie Chlorgas. BERZELIUS. — 2. Man glüht ein Gemenge von Kohle und Boraxsäure in einer Glas- oder Porcellan-Röhre 1 Stunde lang, um alle Feuchtigkeit auszutreiben, und leitet dann völlig trocknes Chlorgas über das glühende Gemenge. Auch die Stöpsel müssen sehr trocken sein; ist Feuchtigkeit im Spiel, so entsteht Salzsäure und es setzt sich in der Röhre Boraxsäure ab. DUMAS. Aus dem über Quecksilber aufgefangenen Gasgemenge lässt sich das Kohlenoxydgas nicht entfernen.

Eigenschaften. Farbloses Gas; riecht, durch die sich bildende Salzsäure, stechend sauer; erregt an der Luft so starke weifse Nebel, wie Fluorborongas. BERZELIUS.

Berechnung.				Maafs.	Sp. Gw.		Mfs.	Sp.Gw.
B	10,8	9,23	Borondampf?	1	0,7487	=	½	0,3743
3Cl	106,2	90,77	Chlorgas	3	7,3629	=	1½	3,6815
BCl^3	117,0	100,00	Chlorborongas	2	8,1116	=	1	4,0558

($BCl^6 = 136,2 + 6 . 221,33 = 1464,18$. BERZELIUS.)

Das Gas wird schnell, aber nicht augenblicklich, vom Wasser verschluckt, und zersetzt sich damit in Salz- und in Borax-Säure; bei wenig Wasser setzt sich letztere auf der Oberfläche in fester Gestalt ab. BERZELIUS. Mit wenig Wasser bildet das Chlorboron ein festes Hydrat, welches bei schwacher Glühhitze durch Wasserstoffgas in Salzsäure und Boron zersetzt wird. DUMAS; vgl. LIEBIG (*Schw.* 47, 117). — Das Chlorboron verbindet sich mit Ammoniak, und ist vom Weingeist verschluckbar. BERZELIUS.

Chlor und Phosphor.

A. *Dreifach-Chlorphosphor.* PCl^3.

Chlorphosphor im Minimum, Protochlorure de Phosphore.

Bildung. 1. Der Phosphor entzündet sich im Chlorgas bei der gewöhnlichen Temperatur mit blassem grünlichen Lichte und unter Funkenwerfen, und bildet mit ihm, je nach dem Verhältnisse, Dreifach- oder Fünffach-Chlorphosphor. — 2. Der Phosphor entzieht das Chlor dem Quecksilber. — 3. Auch bei heftigem Glühen des Phosphorglases mit Kochsalz scheint sich etwas Dreifach-Chlorphosphor zu bilden. GAY-LUSSAC u. THÉNARD.

Darstellung. 1. Man leitet, im Kolben a (*App.* 52) langsam entwickeltes, Chlorgas zuerst in eine leere erkältete Flasche b, dann durch eine mit Chlorcalcium gefüllte Röhre c, dann in eine Phosphor enthaltende und gelind erwärmte tubulirte Retorte d, aus welcher der Dreifach-Chlorphosphor im Verhältnisse, als er sich bildet, in die Vorlage e überdestillirt. — 2. Man leitet Phosphordampf über erhitztes Halb- oder Einfach-Chlorquecksilber. Das verschlossene Ende einer Röhre hält Phosphor, der mittlere Theil das Chlorquecksilber, und das offene Ende ist mit einer abgekühlten Vorlage verbunden. H. DAVY. — Die nach 1. u. 2. dargestellte Verbindung lässt sich durch nochmalige Destillation nach BERZELIUS und DULONG (jedoch nach H. DAVY nicht vollständig) vom überschüssig gelösten Phosphor befreien.

Eigenschaften. Wasserhell, sehr dünnflüssig, von 1,45 spec. Gewicht. H. DAVY. Siedet bei 0,763 Meter Luftdruck bei 78°. DUMAS. Spec. Gew. des Dampfes (S. 249). Leitet nicht die Elektricität. Bildet an der Luft weifse Nebel; riecht heftig, der Salzsäure ähnlich; röthet nicht trocknes Lackmuspapier. H. DAVY.

	Berechnung.		H. DAVY. früher	H. DAVY. später	BERZELIUS.
P	31,4	22,82	23	26,3	23
3Cl	106,2	77,18	77	73,7	77
PCl^3	137,6	100,00	100	100,0	100

	Maafs.	Sp. Gw.		Maafs.	Sp. Gw.
Phosphordampf	1	4,3539	=	$\frac{1}{4}$	1,0885
Chlorgas	6	14,7258	=	$1\frac{1}{2}$	3,6814
3f. Chlorphosphordampf	4	19,0797	=	1	4,7699

(PCl^3 = 196,14 + 3 . 221,33 = 860,13. BERZZLIUS.)

Zersetzungen. 1. Sein Dampf verbrennt in der Kerzenflamme. H. DAVY. — 2. Mit Wasser bildet er allmälig unter Erhitzung Salzsäure und phosphorige Säure. H. DAVY. ($PCl^3 + 3HO = PO^3 + 3HCl$.) — 3. Glühende Eisenfeile erzeugt damit Chloreisen und Phosphoreisen. GAY-LUSSAC u. THÉNARD. Kalium verbrennt in seinen Dämpfen mit lebhaftem Glanze. H. DAVY. — 4. Phosphorwasserstoffgas zerfällt damit in Salz-

säure und gelben Phosphor, der sich schnell am Lichte röthet. H. Rose (*Pogg.* 24, 307). ($PCl^3 + PH^3 = 3HCl + 2P$). — Eben so gibt Hydrothiongas unter Wärmeentwicklung Salzsäure und Schwefelphosphor. Serullas (*Ann. Chim. Phys.* 42, 32). ($PCl^3 + 3HS = PS^3 + 3HCl$).

Der Dreifach-Chlorphosphor löst in der Wärme noch ein wenig Phosphor auf. Diese Auflösung setzt an der Luft ein Phosphorhäutchen ab, und bewirkt die Entzündung des damit befeuchteten Papiers, nach dem Verdunsten des Chlorphosphors an der Luft. H. Davy. Sie bleibt im Dunkeln hell, setzt am Tageslichte Phosphoroxydhydrat ab und im Sonnenlichte schnell rothes Oxyd. Leverrier (*Ann. Chim. Phys.* 65, 259). Mit Wasser zersetzt sie sich in Salzsäure, phosphorige Säure und in farblosen durchsichtigen Phosphor, der hartnäckig Chlor zurückhält. Berzelius.

Der Dreifach-Chlorphosphor verbindet sich mit Ammoniak.

B. *Fünffach-Chlorphosphor.* PCl^5.

Chlorphosphor im Maximum, Deutochlorure de Phosphore.

Bildung u. *Darstellung.* 1. Durch Verbrennen des Phosphors in einer gröfseren Menge trockenen Chlorgases, am besten in einer Flasche des Woulfe'schen Apparats oder in einer nicht erwärmten tubulirten Retorte (*App.* 52). — 2. Indem man Dreifach-Chlorphosphor mit Chlorgas zusammenbringt.

Eigenschaften. Schneeweifses Pulver, welches weit unter 100° verdampft, sich bei verstärktem äufsern Druck schmelzen lässt, und dann beim Erkalten in durchsichtigen Säulen krystallisirt. Leitet nicht die Elektricität. Raucht an der Luft; röthet trocknes Lackmuspapier. H. Davy (nach Berzelius's Vermuthung, weil sich durch den Wasserstoff und Sauerstoff des Papiers Salz- und Phosphor-Säure erzeugt).

	Berechnung.		H. Davy.	Dulong.	Berzelius.
P	31,4	15,07	13	15,4	15,31
5Cl	177	84,93	87	84,6	84,69
PCl^5	208,4	100,00	100	100,0	100,00

	Maafs.	Sp. Gw.		Maafs.	Sp. Gw.
Phosphordampf	1	4,3539	=	1/6	0,7256
Chlorgas	10	24,5430	=	5/3	4,0905
5f. Chlorphosphordampf	6	28,8969	=	1	4,8161

($PCl^5 = 196,14 + 5 . 221,33 = 1302,79$. Berzelius.)

Zersetzungen. 1. An der Kerzenflamme erzeugt er Flamme; leitet man seinen Dampf mit Sauerstoffgas durch eine rothglühende Porcellanröhre, so erhält man Phosphorsäure und Chlorgas. H. Davy. — 2. Mit Wasser bildet er unter heftiger Erhitzung Phosphorsäure und Salzsäure. H. Davy (*Schema* 40); ($PCl^5 + 5HO = PO^5 + 5HCl$). — 3. Mit weniger Phosphorwasserstoff bildet er Salzsäure und Dreifach-Chlorphosphor, mit mehr Salzsäure und Phosphor. H. Rose. ($3PCl^5 + PH^3 = 4PCl^3 + 3HCl$; und: $3PCl^5 + 5PH^3 = 8P + 15HCl$.) — 4. Mit

trocknem Hydrothiongas zerfällt er in Salzsäure und Chlor-Schwefelphosphor. SERULLAS. ($PCl^5 + 2HS = PS^2Cl^3 + 2HCl$.) — 5. Kalium, in seinen Dämpfen erhitzt, verbrennt mit heftigem Feuer. H. DAVY. — 6. Mit Metalloxyden erzeugt er Chlormetall und phosphorsaures Metalloxyd. H. DAVY.

Verbindung. Mit Ammoniak.

Hydrochlor-Phosphorwasserstoff. In der Verbindung mit Chlortitan-Phosphorwasserstoff bekannt. Salzsaures und Phosphorwasserstoff-Gas wirken auch im Sonnenlicht nicht merklich auf einander, und Wasser, und selbst Borax absorbiren aus dem Gasgemisch das salzsaure Gas. Aber aus dem mit schwerentzündlichem Phosphorwasserstoffgas bereiteten Gemisch scheidet wässriges Ammoniak, durch welches man es leitet, leicht entzündliches aus. H. ROSE. Dieser Umstand spricht für die Ansicht, dass die Gase wirklich verbunden waren, aber ohne Verdichtung, wie auch bei der Verbindung des Hydriods und Hydrobroms mit Phosphorwasserstoffgas keine Verdichtung erfolgt. Der Unterschied liegt nur darin, dass die salzsaure Verbindung viel elastischer ist; auch bei —12° lässt sie sich nicht verdichten. BINEAU (*Ann. Chim Phys.* 68, 431).

Chlor und Schwefel.

A. *Chlorschwefel.*

Schwefelsalzsäure, salzsaures Schwefeloxyd, Chlorure de Soufre.

Bildung. Gepulverter Schwefel absorbirt das Chlorgas schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Wärmeentwicklung, noch schneller, wenn man ihn in Chlorgas sublimirt. BERTHOLLET's Behauptung, dass brennender Schwefel im Chlorgas zu brennen fortfährt, möchte grundlos sein.

a. *Halb-Chlorschwefel.* S^2Cl.

Chlorschwefel im Minimum, Protochlorure de Soufre.

Darstellung. 1. Man leitet trocknes Chlorgas durch gewaschene und getrocknete Schwefelblumen, bis diese gröfstentheils gelöst sind, und befreit die decanthirte Flüssigkeit durch Destillation bei gelinder Wärme von dem überschüssig aufgelösten Schwefel. H. ROSE. DUMAS rectificirt dieses Destillat, weil bei der ersten Destillation noch etwas überschüssiger Schwefel übergeht. MARCHAND rectificirt so oft, bis der Siedepunct constant, bei 139°, ist. Zum Durchleiten des Chlors dient (*App.* 52), statt der Retorte d und Vorlage e, 2 mit kaltem Wasser umgebene Woulfe'sche Flaschen, die den Schwefel enthalten und durch eine Schenkelröhre verbunden sind. — 2. Man destillirt ein Gemenge von 1 Th. Schwefel mit 9 Th. Einfach-Chlorzinn oder 8,5 Th. Einfach-Chlorquecksilber. BERZELIUS.

Eigenschaften. Bräunlichgelbe ölige Flüssigkeit von 1,687 DUMAS, 1,686 MARCHAND, spec. Gewicht. Kocht bei 138°, DUMAS; fängt bei 134° zu kochen an, doch steigt der Siedpunct bald auf 139° und bleibt so, MARCHAND. Spec. Gew.

des Dampfes (S. 249). Raucht stark an der Luft; riecht unangenehm erstickend, nach Seekräutern; sein Dampf reizt die Augen zum Thränen; schmeckt sauer, heifs und bitter. Röthet nach MARTENS, nicht nach H. DAVY, völlig trocknes Lackmuspapier.

		Berechnung.		DUMAS, MARCHAND.	H. ROSE.	BUCHOLZ.
2 S	32	47,48		47,5	47,46	47,4
Cl	35,4	52,52		52,5	52,98	52,6
S^2Cl	67,4	100,00		100,0	100,44	100,0

	Maafs.	Sp. Gw.		Mfs.	Sp. Gw.
Schwefeldampf	1	6,6556	=	$^1/_3$	2,2185
Chlorgas	3	7,3629	=	1	2,4543
Halb-Chlorschwefeldampf	3	14,0185	=	1	4,6728

($SCl = 201,17 + 221,33 = 422,50$. BERZELIUS.)

Zersetzungen. 1. Der Halb-Chlorschwefel sinkt im Wasser in Gestalt von Oeltropfen zu Boden und zersetzt sich beim Bewegen sehr langsam in Salzsäure, in niederfallenden Schwefel und in unterschweflige Säure, welche allmälig in schweflige Säure und Schwefel zerfällt. THOMSON. ($2S^2Cl + 2HO = 2HCl + SO^2 + 3S$.) Zugleich entsteht aber auch etwas Schwefelsäure, selbst wenn der Chlorschwefel noch mit Schwefel überladen ist. BUCHOLZ, H. ROSE. Da der Zweifach-Chlorschwefel (wie er in Verbindung mit Chlormetallen erhalten wird) durch Wasser in unterschweflige und Schwefel-Säure zerfällt, so ist vielleicht der Halb-Chlorschwefel eine Verbindung von Doppelt-Chlorschwefel mit 3 At. Schwefel $= S^3, SCl^2$. H. ROSE. — Noch 10 Tage nach der Zersetzung durch Wasser hält die Flüssigkeit unzersetzte unterschweflige Säure, salpetersaures Silberoxyd schwarz fällend; der ausgeschiedene Schwefel beträgt von 100 Th. Halb-Chlorschwefel 27,74 Th., also lange nicht $^3/_4$ sämmtlichen Schwefels. H. ROSE. — 2. Phosphor entzieht dem Schwefel unter einer bis zu 40° gehenden Erhitzung das Chlor, so dass bei der Destillation Dreifach-Chlorphosphor übergeht, während Schwefel zurückbleibt. GAULTIER DE CLAUBRY (*Ann. Chim. Phys.* 7, 213). — 3. Hydrothion zersetzt den Halb-Chlorschwefel in Salzsäure und Schwefel. H. ROSE. ($S^2Cl + HS = 3S + HCl$.) — 4. Der mit Vitriolöldampf durch eine glühende Röhre geleitete Halb-Chlorschwefel-Dampf liefert Schwefel, schweflige Säure, Hydrothion, Salzsäure und Chlor. BRAULT u. POGGIALE (*J. Pharm.* 21, 140). — 5. Der Halb-Chlorschwefel löst sich zuerst in Aether, und zersetzt sich dann unter geringer Wärmeentwicklung. DUMAS.

Verbindungen. a. Der Halb-Chlorschwefel löst viel Schwefel auf, in der Wärme in solcher Menge, dass er einen Syrup bildet, aus dem beim Erkalten, mehrere Wochen hindurch, Schwefel anschiefst. Bei gewöhnlicher Temperatur mit Schwefel gesättigt, erscheint er hellgelb und hält im Ganzen 66,74 Proc. Schwefel. H. ROSE. (Also ungefähr 4 At. S auf 1 At. Cl.) Diese Auflösung hat 1,7 spec. Gew. und lässt bei der Destillation den überschüssigen Schwefel zurück, beim Verdunsten an der Luft krystallisch. BUCHOLZ, BERTHOLLET.

b. Er mischt sich leicht mit Schwefelkohlenstoff. A. Berthollet.

c. Er absorbirt Phosgengas. John Davy.

d. Er verbindet sich mit Ammoniak.

e. Er verbindet sich mit einigen Chlormetallen. H. Rose.

b. *Einfach-Chlorschwefel.* SCl.

Deutochlorure de Soufre.

Darstellung. 1. Man leitet mehrere Tage lang trocknes Chlorgas in grofsem Ueberschusse durch Schwefelblumen, destillirt die Flüssigkeit zwischen 60 und 70°, und destillirt das Destillat, welches noch ein wenig Halb-Chlorschwefel beigemischt enthält, unter seinem Siedpunct wiederholt in einem Strom von Chlorgas. Dumas, Soubeiran (*Ann. Chim. Phys.* 67, 74). Das Chlorgas wird während der Destillation durch den Tubulus der Retorte hinzugeleitet. — Wenn man auch länger als 10 St. Chlorgas durch Schwefel leitet, so sinkt der Schwefelgehalt der Verbindung nur auf 37,51 Procent; destillirt man von ihr einen kleinen Theil ab, so hält dieser 33,41 Proc.; ein zweiter Antheil, unter Kochen abdestillirt, hält 32,55 Proc. Schwefel, ist also beinah SCl. H. Rose. — Der Halb-Chlorschwefel absorbirt das Chlor langsam, unter bedeutender Volumvermehrung; wenn nach langem Durchleiten kein Chlor mehr absorbirt wird, setzt die Flüssigkeit Millon's festen Einfach-Chlorschwefel ab, s. u., und stöfst beständig Chlor aus. Sie hat 1,625 spec. Gew., siedet anfangs bei 50° unter Entwicklung fast reinen Chlors, worauf ihr Siedpunct auf 64° steigt, und hält 31,73 Proc. Schwefel. Marchand. Destillirt man die Flüssigkeit unter 3maliger Cohobation, bis sie kein freies Chlor mehr entwickelt, so erhält sie den constanten Siedpunct von 78°, hält 37,78 Proc. Schwefel, und ist also ein *Dreiviertel-Chlorschwefel*, S^4Cl^3. Marchand.

Eigenschaften. Dunkelbraunrothe dünne Flüssigkeit von 1,620 spec. Gew.; kocht bei 64°; spec. Gew. des Dampfes = 3,7. Dumas. Gefriert nicht bei — 30°. H. Rose. Dampft und riecht, wie der Halb-Chlorschwefel, jedoch deutlicher nach Chlor; schmeckt sauer, heifs und bitter. Thomson. Röthet nach Martens (*J. Chim. med.* 13, 430), nicht nach H. Davy, völlig trocknes Lackmuspapier.

	Berechnung.		H. Davy.	Dumas früher	Dumas später
S	16	31,13	30	30,36	31,9
Cl	35,4	68,87	67	69,64	68,1
SCl	51,4	100,00	100	100,00	100,0

	Mfs.	Sp. Gw.		Mfs.	Sp. Gw.
Schwefeldampf	1	6,6556	=	1/6	1,1093
Chlorgas	6	14,7258	=	1	2,4543
Einf. Chlorschwefeldampf	6	21,3814	=	1	3,5636

(SCl^2 = 201,17 + 2 . 221,33 = 643,83. Berzelius.)

Zersetzungen. 1. Während nach Dumas der Einfach-Chlorschwefel als Ganzes verdampft, siedet er nach Marchand anfangs bei 50° fast reines Chlorgas entwickelnd;

hierauf steigt sein Siedpunct über 64°; auch im Sonnenlicht entwickelt er Chlorgas bis zum Zerschmettern verschlossener Gefäfse. — 2. Lässt man in ½ Gramm Chlorschwefel ein Stück Kalium fallen, so erfolgt oft nach 40 Secunden ein rothes Licht mit Verpuffung, die das Glas zersprengt. Die Dämpfe des Chlorschwefels, durch glühende Eisen- oder Kupfer-Feile geleitet, erzeugen unter Feuerentwicklung Chlor- und Schwefel-Metall. DUMAS. — 3. Mit Wasser zersetzt sich der Einfach-Chlorschwefel langsam, vorzüglich in Salzsäure und unterschweflige Säure, die dann weiter in schweflige Säure und Schwefel zerfällt ($2SCl + 2HO = 2HCl + S^2O^2$); doch entsteht nach H. ROSE zugleich etwas Schwefelsäure. — 4. Salpetersäure verwandelt den Chlorschwefel unter heftigem Aufbrausen in Salz- und Schwefel-Säure. THOMSON. — 5. Mit wässrigem Ammoniak bildet er Schwefel, Stickgas und salzsaures Ammoniak. DUMAS. Die Verhältnisse gegen Ammoniakgas s. bei *Schwefelstickstoff* und bei *Stickstoff und Chlor.* — 6. Mit Weingeist braust er heftig auf, THOMSON; dessgl. mit Aether. DUMAS.

Verbindungen. a. Er löst Phosphor mit Bernsteinfarbe auf. THOMSON.

b. Er absorbirt Phosgengas. J. DAVY.

c. Er löst Iod zu einer tiefrothen Flüssigkeit, nicht die Electricität leitend. SOLLY (*Pogg.* 37, 421).

d. Er verbindet sich mit Ammoniakgas. SOUBEIRAN.

e. Er verbindet sich mit Chlorarsen. H. ROSE.

Fester Einfach-Chlorschwefel? — Leitet man durch flüssigen Einfach-Chlorschwefel noch längere Zeit Chlorgas, so entstehen gelbe Krystalle, vom Geruch des flüssigen Chlorschwefels, sich an der Luft schnell und vollständig in weifsen Nebeln verflüchtigend; sehr leicht in Halb-Chlorschwefel löslich unter Ueberführung seiner gelben Farbe in die braunrothe, und in Wasser löslich unter heftigem Zischen und Absatz von wenig Schwefel. MILLON (*Compt. rend.* 6, 207; auch *J. pr. Chem.* 16, 57). — Dieselben Krystalle erhielt MARCHAND. Sie enthalten 30,93 Proc. Schwefel; bei ihrer Auflösung in Wasser entstehen, neben niederfallendem Schwefel, Salzsäure, Schwefelsäure, schweflige Säure und unterschweflige Säure. MARCHAND sieht sie als den reinen Einfach-Chlorschwefel an, während die flüssige Verbindung etwas mehr Schwefel enthalte.

c. *Zweifach-Chlorschwefel.* — Nur in Verbindung mit Zweifach-Chlortitan, Zweifach-Chlorzinn und Fünffach-Chlorantimon bekannt. Zerfällt bei Wasserzusatz in Schwefelsäure und unterschweflige, die dann unter Schwefelabsatz zu schwefliger Säure wird. H. ROSE (*Pogg.* 42, 517).

d. *Dreifach-Chlorschwefel.* — In Verbindung mit Schwefelsäure darstellbar.

B. *Chlor-Schwefel-Phosphor.*

a. $PS^{10}Cl^2$, oder $PS^6 + 2S^2Cl$. — Phosphorwasserstoffgas, zu Halb-Chlorschwefel geleitet, bildet, neben salzsaurem Gas, diese Verbindung. ($5S^2Cl + PH^3 = PS^{10}Cl^2 + 3HCl$.)

Gelblicher, sehr zäher Syrup.

	Berechnung.	
P	31,4	11,98
10 S	160	61,02
2 Cl	70,8	27,00
$PS^{10}Cl^2$	262,2	100,00

Verändert sich anfangs nicht unter Wasser, wird dann auf der Oberfläche weifs, macht das Wasser durch vertheilten Schwefel milchig, und ertheilt ihm starken Geruch nach Hydrothion, indem der Phosphor aus dem Wasser Sauerstoff aufnimmt. Der abgeschiedene Schwefel beträgt 44,43 Procent. — Wird durch rauchende Salpetersäure rasch oxydirt unter Bildung von Schwefel- und Phosphor-Säure. H. Rose.

b. PS^2Cl^3, oder $PCl, 2SCl$. — Man lässt trocknes Hydrothiongas auf Fünffach-Chlorphosphor einwirken. ($PCl^5 + 2HS = PS^2Cl^3 + 2HCl$.) — Entweder leitet man das Hydrothiongas langsam über den in einer Glaskugel befindlichen Chlorphosphor; oder man giefst letzteren in eine mit Hydrothiongas gefüllte Flasche. Auch bei überschüssigem Hydrothiongas entsteht dieselbe Verbindung. 100 Th. Fünffach-Chlorphosphor liefern 81,775 Verbindung. Sie wird durch Destillation in einer kleinen Retorte gereinigt.

Anfangs opalisirendes, nach einiger Zeit wasserhelles Oel; schwerer als Wasser. Kocht bei 125°; gibt an der Luft einige Nebel. Riecht eigenthümlich, etwas stechend und gewürzhaft, und zugleich nach Hydrothion (wegen der zersetzenden Wirkung der Feuchtigkeit der Luft.

	Berechnung.	
P	31,4	18,51
2 S	32	18,87
3 Cl	106,2	62,62
PS^2Cl^3	169,6	100,00

Zersetzt sich mit Wasser in einigen Tagen, schneller beim Schütteln, in einigen Stunden beim Erwärmen in Salzsäure, Hydrothion und Phosphorsäure ($PS^2Cl^3 + 5HO = PO^5 + 2HS + 3HCl$). Das Wasser wird jedoch durch etwas freien Schwefel milchig. Wässriges Ammoniak oder Kali bewirken eine ähnliche Zersetzung, nur viel rascher. Serullas.

Das Oel löst, besonders in der Wärme, etwas überschüssigen Phosphor oder Schwefel, die sich beim Erkalten gröfstentheils abscheiden und bei der Destillation des Oels zurückbleiben. Serullas (*Ann. Chim. Phys.* 42, 25; auch *Pogg.* 17, 165; auch *Schw.* 57, 366; auch *N. Tr.* 21, 1, 214).

Brennender Schwefelkohlenstoff verlischt im Chlorgas; er absorbirt in der Kälte nur eine kleine Menge desselben, die durch Erwärmung wieder ausgetrieben werden kann. Berzelius.

C. *Kohlensaurer Zweifach-Chlorschwefel.*

Chlorunterschwefligsaures Chlorkohlenoxyd, BERZELIUS, *Sauerstoff-chlorschwefelkohlenstoff.*

Bildung u. Darstellung. 1. 1 Th. Schwefelkohlenstoff wird längere Zeit mit 16 Th. eines Gemisches von rauchender Salpetersäure und concentrirter Salzsäure in einem unvollkommen verschlossenen Gefäfse bei 21° zusammengestellt. Man bemerkt den Geruch nach Chlorschwefel, der Schwefelkohlenstoff färbt sich pomeranzengelb, wird dann consistenter und blasser, und nach 3 Monaten hat sich das Ganze unter Entwicklung von Salpetergas in eine feste Masse verwandelt, die mit kaltem Wasser von der anhängenden Säure befreit wird. BERZELIUS u. MARCET. — 2. Noch schneller bildet sich diese Substanz, wenn man den Schwefelkohlenstoff der Wirkung des feuchten Chlorgases aussetzt. BERZELIUS.

Eigenschaften. Farblose, durchsichtige, krystallische (wie es scheint, würflige), dem Campher ähnliche Masse, bei geringer Wärme schmelzend und beim Erkalten wieder krystallisirend; bei etwas höherer sich ohne Rückstand sublimirend. Riecht scharf, unangenehm, dem Chlorschwefel ähnlich; schmeckt scharf, brennend und hinterher sauer. Röthet nicht das trockne, blofs das feuchte Lackmuspapier.

Berechnung.			BERZELIUS u. MARCET.	
C	6	5,5	Kohlensäure	21,63
S	16	14,7	Schweflige Säure	29,63
2 Cl	70,8	65,1	Hypothetisch trockne Salzsäure	48,74
2 O	16	14,7		
$CSCl^2O^2$	108,8	100,0		100,00

($COCl^2 + SO + 2Cl = 619,10 + 301,17 + 442,66 = 1362,93$. BERZELIUS.)

Kann betrachtet werden als kohlensaurer Zweifach-Chlorschwefel $= SCl^2, CO^2$; oder mit BERZELIUS als die Verbindung von Phosgen mit unterschwefliger Säure, die mit 1 At. Chlor verbunden ist, $= COCl + SOCl$, oder als schwefligsaurer Zweifach-Chlorkohlenstoff $= CCl^2 + SO^2$.

Zersetzungen. 1. Durch Wasser, besonders durch siedendes, allmälig in Kohlen-, schweflige und Salz-Säure. Schneller auf dieselbe Weise durch wässriges Kali. ($CSCl^2O^2 + 2HO = CO^2 + SO^2 + 2HCl$.) — 2. Durch glühende Eisenfeile in Chloreisen, Schwefeleisen, und in kohlensaures und Kohlenoxyd-Gas.

Verbindungen. a. In Schwefelkohlenstoff löslich. — b. Mit Ammoniak. — c. Mit Weingeist, Aether, fetten und flüchtigen Oelen. BERZELIUS u. MARCET (*Schw.* 9, 298; auch *Gilb.* 48, 161).

D. *Schwefelsaure Salzsäure.*

— Wasserfreie Schwefelsäure absorbirt sehr viel salzsaures Gas und verwandelt sich in eine wasserhelle Flüssigkeit. Vitriolöl absorbirt durchaus kein salzsaures Gas. AIMÉ (*J. Pharm.* 21, 88; auch *J. pr. Chem.* 6, 79).

E. *Schwefelsaurer Fünffach-Chlorphosphor?* — Man leitet die Dämpfe der wasserfreien Schwefelsäure im Ueberschuss zu Dreifach-Chlorphosphor, der sich in einer erkälteten Vorlage befindet, giefst die Flüssigkeit von der überschüssigen angeschossenen Säure ab, und destillirt sie. Es entwickelt sich schweflige Säure (indem ein Theil des Phosphors in Phosphorsäure und dadurch der Dreifach- in Fünffach-Chlorphosphor verwandelt wird); zwischen 40 und 50°, welche Temperatur 1 Tag lang erhalten wird, geht noch überschüssige Säure über, die in der eiskalten Vorlage krystallisirt; hierauf folgt bei etwas höherer Temperatur ein Gemisch von Schwefelsäure und der neuen Verbindung, welches bei längerem Stehen erstarrt; endlich geht bei nochmals gewechselter Vorlage eine Flüssigkeit über, die bei keiner Kälte erstarrt. Doch hat sie keinen constanten Siedpunct und erleidet bei jeder Destillation einige Veränderung. Sie fängt bei 137° zu kochen an, dann steigt ihr Siedpunct auf 160 bis 165°, und sie lässt in der Retorte einen Syrup, der sich in Wasser unter starker Wärmeentwicklung zu Schwefel-, Phosphor- und Salz-Säure auflöst, und der bei stärkerm Erhitzen einen firnissartigen Rückstand von Metaphosphorsäure lässt.

Die durch Destillation gereinigte Verbindung ist ölig. — Sie sinkt in Wasser in Tropfen nieder, die sich langsam zu Salz-, Schwefel- und gewöhnlicher Phosphor-Säure lösen. Man kann das Oel betrachten als eine Verbindung von Schwefelsäure mit Fünffach-Chlorphosphor, oft noch mit fünffach-schwefelsaurem Dreifach-Chlorschwefel gemischt; oder als eine lose, nach veränderlichen Verhältnissen erfolgende Verbindung von fünffach-schwefelsaurem Chlorschwefel mit phosphorsaurem Fünffach-Chlorphosphor (letztere Ansicht hält Rose für die wahrscheinlichere). Verschiedene Portionen der Flüssigkeit, zu verschiedenen Zeiten bereitet, oder zu verschiedenen Zeiten der Destillation gesammelt, hielten in 100 Th. folgende verschiedene Mengen von Schwefel und Chlor:

	a	b	c	d	e
S	21,90	11,47	7,51	11,84	13,59
Cl	38,41	49,51	58,91	52,09	51,36

d und e wurden durch nochmalige Rectification erhalten, und zwar war d das zweite, e das dritte Viertel des Destillats. H. Rose (*Pogg.* 44, 304).

F. *Schwefelsaurer Dreifach-Chlorschwefel.*

a. *Zweifach-schwefelsaurer Dreifach-Chlorschwefel.* $SCl^3, 2SO^3$.

Chlorschwefelsäure, Acide chlorosulfurique.

Ein Gemenge von schwefligsaurem und Chlor-Gas nach gleichen Maafsen bildet im Sonnenlicht des Juni in einigen Stunden Nebel und verdichtet sich in einigen Tagen gröfstentheils zu einer Flüssigkeit, welche durch Destillation über Quecksilber bei gewechselter Vorlage (weil das zuerst Uebergehende schweflige Säure enthält) gereinigt wird. Das Sonnenlicht des Septembers, die Glühhitze oder der Platinschwamm bewirken diese Verdichtung nicht. Regnault.

Farblose Flüssigkeit von 1,659 spec. Gew. bei 20°; siedet bei 77°; spec. Gew. des Dampfes (S. 249). Regnault.

Berechnung nach Regnault.				Oder		
S	1	16	23,74	SO^2	32	47,48
O	2	16	23,74	Cl	35,4	52,52
Cl	1	35,4	52,52			
$SClO^2$	1	67,4	100,00	SO^2,Cl	67,4	100,00

	Maafs.	Sp. Gw.
Schwefligsaures Gas	1	2,2186
Chlorgas	1	2,4543
Dampf	1	4,6729

Kann als Schwefelsäure betrachtet werden, in welcher 1 At. O durch 1 At. Cl vertreten ist, oder als eine Verbindung von schwefliger Säure mit Chlor, oder als eine Verbindung von Dreifach-Chlorschwefel mit Schwefelsäure, ($3(SClO^2) = SCl^3 + 2SO^3$).

Zersetzt sich mit Wasser unter starker Wärmeentwicklung in Salzsäure und Schwefelsäure ($SO^2Cl + HO = SO^3 + HCl$). Er lässt sich nicht mit Salzbasen vereinigen, also verdient er vielleicht nicht den Namen einer Säure. Regnault.

Mit ungefähr gleichviel Oel des ölerzeugenden Gases gemischt, erhält man diese Verbindung auf folgende Weise: Man leitet das, mit schwefligsaurem Gase gemengte ölerzeugende Gas, welches sich beim Erhitzen von 1 Th. absolutem Weingeist mit 6 Th. Vitriolöl entwickelt, durch 2 mit Vitriolöl gefüllte Flaschen, wodurch der Aether- und Wasser-Dampf zurückgehalten wird, und lässt es mit trocknem Chlorgas in einen Ballon treten. Beide Gase verdichten sich zu einer Flüssigkeit von stechend erstickendem Geruche, welche durch Destillation bei gewechselter Vorlage von anhängendem Chlor und schwefliger Säure, die zuerst übergehen, befreit wird. Aber wegen des fast gleichen Siedpuncts von Chlorschwefelsäure und Oel des ölerzeugenden Gases lassen sich beide nicht genau scheiden.

Die Verbindung enthält 29 bis 51 Procent Oel des ölerzeugenden Gases auf 71 bis 49 Chlorschwefelsäure.

Im Wasser zersetzt sich die Chlorschwefelsäure unter starker Wärmeentwicklung und Abscheidung des Oels in Salz- und Schwefel-Säure; noch rascher erfolgt diese Zersetzung durch Kali. Dagegen lässt sich die Flüssigkeit über gebrannten Kalk oder Baryt ohne Zersetzung abdestilliren. Mit Ammoniakgas zersetzt sich die darin enthaltene Chlorschwefelsäure in salzsaures Ammoniak und Sulfamid ($SO^2Cl + 2NH^3 = NH^3,HCl + NH^2,SO^2$). Regnault.

b. *Fünffach-schwefelsaurer Dreifach-Chlorschwefel.* $SCl^3, 5SO^3$.

Darstellung. 1. Halb-Chlorschwefel, mit einer Kältemischung umgeben, absorbirt reichlich die hindurchgeleiteten Dämpfe der wasserfreien Schwefelsäure und färbt sich braun, erhält aber, in verschlossenen Gefäfsen unter 0° 24 Stunden aufbewahrt, in dem Falle seine gelbe Farbe wieder, dass die Schwefelsäure nicht überschüssig ist. Unter 0° entwickelt die Flüssigkeit keine schweflige Säure; aber reichlich wenige Grade über 0°, bis zum Zersprengen der Flasche. In einer Retorte erwärmt, kommt sie schon bei 10° unter heftiger Entwicklung von schwefliger Säure zum Sieden, und liefert, wenn sie keine überschüssige Schwefel-

säure hält, bei allmälig gesteigerter Hitze zuerst schweflige Säure, dann zwischen 30 und 40° Chlorschwefel, hierauf ein Gemisch desselben mit fünffach-schwefelsaurem Dreifach-Chlorschwefel, endlich bei 145° letztern reiner. Dieser wird dann noch durch Rectification vom frei beigemischten Chlorschwefel befreit. ($3S^2Cl + 15SO^3 = SCl^3,5SO^3 + 15SO^2$.) Leitet man einen grofsen Ueberschuss von trockner Schwefelsäure durch den Halb-Chlorschwefel, so erhält man ein blaues flüssiges, oder bei noch mehr Schwefelsäure, festes Gemisch, welches sich beim Erwärmen unter Entwicklung von schwefliger Säure entfärbt und in ein Gemisch von 5fach-schwefelsaurem Dreifach-Chlorschwefel mit überschüssiger Schwefelsäure verwandelt, aus welchem bei weiterm Erhitzen zuerst Schwefelsäure, dann ein Gemisch aus dieser und dem 5fach-schwefelsauren Dreifach-Chlorschwefel, dann dieser überdestillirt. Die blaue Farbe ist von der Verbindung trockner Schwefelsäure mit einem Theil des im Halb-Chlorschwefel enthaltenen Schwefels abzuleiten. — 2. Man fügt zu 20 bis 30 Maafs gutem rauchenden Vitriolöl 1 Maafs möglichst mit Chlor gesättigten Chlorschwefel, und destillirt das dunkelbraune Gemisch, auf dem meistens eine hellere Schicht schwimmt. Zuerst geht, neben viel schwefliger Säure, der überschüssige Chlorschwefel über, dann, bei gewechselter Vorlage, die schwefelsaure Verbindung; in der Retorte bleibt gewöhnliches Vitriolöl. Man destillirt, bis der Rückstand nicht mehr Silberlösung fällt, und befreit das Destillat durch Rectification von dem mit übergegangenen Vitriolöl. H. Rose.

Farbloses Oel, von 1,818 spec. Gew. bei 16°; siedet bei 145°; lässt sich ohne Rückstand destilliren; spec. Gew. des Dampfes 4,481. Raucht stark an der Luft, doch weniger als wasserfreie Schwefelsäure; riecht eigenthümlich, durchaus nicht nach schwefliger Säure. H. Rose.

	Berechnung.		H. Rose.		Mfs.	Sp. Gw.		Mfs.	Sp.Gw.
6S	96	29,80	30,35	Schwefeldpf.	2	13,3112	=	1/5	1,3311
15O	120	37,24	38,15	Sauerstoffg.	15	16,6395	=	1 1/2	1,6639
3Cl	106,2	32,96	31,50	Chlorgas	6	14,7258	=	3/5	1,4726
$S^6O^{15}Cl^3$	322,2	100,00	100,00	Dampf	10	44,6765	=	1	4,4676

Lässt sich auch betrachten als 2 At. Schwefelsäure, worin 1 At. O durch 1 At. Cl ersetzt ist = S^2O^5Cl.

Zersetzungen. 1. Der Dampf dieser Verbindung zersetzt sich noch nicht bei 217°; je stärker aber die Röhre glüht, durch welche er geleitet wird, desto mehr zerfällt er in Chlor, schweflige Säure und Schwefelsäure, so dass der übergegangenen unzersetzt gebliebenen Verbindung eine immer gröfsere Menge Schwefelsäure beigemischt ist. [Wohl so: $S^6O^{15}Cl^3 = 3SO^3 + 3SO^2 + 3Cl$.) Bei schwachem Glühen der Röhre hält das Destillat ungefähr $SCl^3 + 7SO^3$; bei stärkerem: $SCl^3 + 11SO^3$; bei noch stärkerem Glühen ist es so reich an Schwefelsäure, dass diese zum Theil daraus anschiefst. —. 2. Die Verbindung zersetzt sich unter Wasser langsam in Schwefelsäure und Salzsäure. ($S^2O^5Cl + HO = 2SO^3 + HCl$.) — Sie sinkt im Wasser zuerst in Oel-

tropfen nieder und löst sich darin erst in mehreren Stunden, selbst beim Umrühren; sie scheint sich vor der Lösung erst in ein Hydrat zu verwandeln; blofs wenn der Verbindung freier Chlorschwefel beigemischt ist, scheidet sie bei der Zersetzung durch Wasser Schwefel aus und gibt schwachen Geruch nach schwefliger Säure. — 3. Die Verbindung bildet mit Kochsalz unter starker Wärmeentwicklung eine feste, durchscheinende, nicht mehr rauchende Masse, aus welcher bei der Destillation ein Theil der Verbindung unzersetzt, aber mit Chlor gemischt, erhalten wird, während sich der andere mit dem Kochsalz in Chlorgas, schwefligsaures Gas und saures schwefelsaures Natron zersetzt hat. H. Rose. Vielleicht so: $(NaCl + S^6O^{15}Cl^3 = NaO,2SO^3 + 4SO^2 + 4Cl)$.

Verbindungen. a. Mit überschüssiger trockner Schwefelsäure mischbar, welche jedoch bei der Destillation zuerst übergeht, also nur lose gebunden ist.

b. Absorbirt Chlorgas und bildet eine grüngelbe, stark nach Chlor riechende Flüssigkeit, schon bei 25° Chlorgas unter Schäumen entwickelnd, bei 112° scheinbar kochend, und sich unter Verlust des Chlors wieder entfärbend.

c. Mit Ammoniak. s. *Stickstoff und Chlor.*

Chlor und Selen.

A. Chlorselen.

Selen, über welches man Chlorgas leitet, zerfliefst anfangs unter Erhitzung zu einer braunen Flüssigkeit, die dann durch mehr Chlor in eine weifse feste Masse verwandelt wird; diese lässt sich durch mehr Selen, so lange sich dieses noch löst, wieder in die braune Flüssigkeit verwandeln.

a. *Halb-Chlorselen*, *Chlorselen im Minimum.*

Durchsichtiges bräunlichgelbes Oel, schwerer als Wasser; verdampfbar. — Zersetzt sich durch Wasser langsam in Salzsäure, selenige Säure und Selen, welches noch lange ein wenig Chlor, und damit eine ölige Consistenz behält. Berzelius. $(2Se^2Cl + 2HO = SeO^2 + 3Se + 2HCl.)$

		Berechnung nach Berzelius.
2 Se	80	69,3
Cl	35,4	30,7
Se^2Cl	115,4	100,0

b. *Zweifach-Chlorselen*, *Chlorselen im Maximum.*

Weifse feste Masse, welche sich, leichter als a., in gelben Dämpfen verflüchtigt, vor dem Verdampfen nicht schmilzt, sondern nur zusammenschrumpft, und sich an kältere Körper in kleinen weifsen Krystallen anlegt, die sich

bei weiterem Sublimiren in eine dichte, beim Erkalten rissig werdende Masse vereinigen. — Bildet mit Wasser unter Wärmeentwicklung und schwachem Aufbrausen eine wasserhelle Lösung von Salzsäure und seleniger Säure ($SeCl^2 + 2HO = SeO^2 + 2HCl$). BERZELIUS (*Ann. Chim. Phys.* 9, 225). — Beim Erhitzen eines selensauren Salzes mit Kochsalz und Vitriolöl geht nicht Dreifach-Chlorselen über, sondern zuerst Zweifach-Chlorselen mit freiem Chlor, dann, in grünen Dämpfen, ein ölartiges Gemisch von seleniger Säure und Schwefelsäure. H. ROSE (*Pogg.* 27, 575).

Berechnung nach BERZELIUS.

Se	40	36,1
2 Cl	70,8	63,9
$SeCl^2$	110,8	100,0

B. *Schwefelsaures Chlorselen?* — Zweifach-Chlorselen absorbirt in der Kälte wenig die Dämpfe der wasserfreien Schwefelsäure; bringt man aber die Flasche, welche beide Körper enthält, fest verschlossen in ein warmes Zimmer, so vereinigen sie sich langsam, ohne Entwicklung von schwefliger Säure oder Chlor, zu einem sehr dicken grüngelben Syrup, wobei die überschüssige Schwefelsäure krystallisch bleibt. Bei der Destillation dieses Syrups geht zuerst bei gelinder Wärme die überschüssige Schwefelsäure über; der Rückstand in der Retorte erstarrt beim Erkalten zu einer weißen Krystallmasse. Diese, stärker erhitzt, schmilzt zu einer hellbraunen Flüssigkeit, und entwickelt unter Freiwerden von Chlor, nicht von schwefliger Säure, einen rothgelben Dampf, dem der Untersalpetersäure ähnlich, welcher sich zu einem farblosen Syrup, dann zu einer weißen wachsähnlichen Masse verdichtet. Dieselbe wird durch nochmalige Rectification vom anhängenden Chlor befreit. — Sie hat jetzt einen constanten Siedpunct, bei 187°, und lässt sich ohne Rückstand und ohne weitere Zersetzung destilliren. — Sie enthält im Mittel 12,895 Proc. Schwefel und 36,885 Chlor, und ist nach H. ROSE zu betrachten als: $2(SCl^3, 5SO^3) + 5(SeCl^2, SeO^2)$. — Sie zerfließt schnell an der Luft, mit dem Geruch nach Salzsäure; sie löst sich leicht in Wasser, ohne zuvor in Oeltropfen darin nieder zu sinken; die meistens durch etwas Selen röthlich getrübte Lösung hält Salzsäure, Schwefelsäure und selenige Säure (keine Selensäure). H. ROSE (*Pogg.* 44, 315). — [Betrachtet man die Verbindung als: $2(Se^2Cl^5) + 5SO^3$, so erhält man im 100: 28,96 Se, 34,83 Cl, 14,48 S und 21,72 O.]

Chlor und Iod.

A. *Chloriod.*

Trocknes Iod absorbirt rasch das Chlorgas unter einer bis zu 100° steigenden Temperaturerhöhung, und bildet damit bei vorwaltendem Iod eine rothbraune flüssige, bei vorwaltendem Chlor eine gelbe starre Verbindung. GAY-LUSSAC.

a. *Einfach-Chloriod.*

Darstellung. 1. Man leitet über trocknes Iod nur so lange trocknes Chlorgas, bis es sich völlig in eine flüssige Verbindung verwandelt hat. — 2. Man destillirt 1 Th. Iod mit 4 Th. chlorsaurem Kali. Hierbei entwickelt sich Sauerstoffgas, und es bleibt ein Gemenge von iodsaurem und überchlorsaurem Kali.

BERZELIUS (*Lehrb.* 1, 261). Da dieses Destillat nach BERZELIUS gelb oder röthlich ist, und noch mehr Iod aufzunehmen vermag, so frägt es sich, ob es nicht etwas mehr als 1 At. Chlor enthält.

Eigenschaften. Rothbraune ölige Flüssigkeit, GAY-LUSSAC. Riecht stechend nach Chlor und Iod. GAY-LUSSAC, reizt die Augen heftig, KANE; schmeckt schwach sauer, stark zusammenziehend und beifsend. BERZELIUS. Färbt die Haut dunkelgelb und erregt Schmerzen. KANE. Entfärbt Indiglösung, GAY-LUSSAC, und Lackmus; bläut nicht Stärkmehl. A. VOGEL.

		Berechnung.	KANE.	Maafs.	
J	126	78,07	76,94	Ioddampf	1
Cl	35,4	21,93	23,06	Chlorgas	1
JCl	161,4	100,00	100,00		

Zersetzungen. 1. Die Verbindung lässt beim Erwärmen Dreifach-Chloriod verdunsten, während Iod bleibt. Auch die concentrirte Lösung in Wasser lässt sich durch wiederholte Destillation völlig in übergehendes Dreifach-Chloriod und zurückbleibendes Iod zerlegen. KANE. — 2. Wässrige schweflige oder Hydrothion-Säure schwärzen das Chloriod durch Abscheidung von Iod. A. VOGEL (*Kastn. Arch.* 10, 119). — 3. Die concentrirte Lösung bildet mit rothem oder braunem Bleihyperoxyd, mit Kupferoxyd oder Quecksilberoxyd Chlormetall und Iodmetall unter Ausscheidung von etwas Iod und Entwicklung von viel Sauerstoffgas. KANE. — 4. Das Einfach-Chloriod gibt mit wässrigen fixen Alkalien Chlormetall, iodsaures Alkali und freies Iod, welches sich in einem Ueberschuss des Alkali's zu Iodmetall und iodsaurem Alkali löst. GAY-LUSSAC. ($6KO + 5JCl = 5KCl + KO,JO^5 + 4J$). — 5. Es gibt mit wässrigem Ammoniak salzsaures Ammoniak und einen Niederschlag von Iodstickstoff. MITSCHERLICH. ($3JCl + 4NH^3 = 3(NH^3, HCl) + NJ^3$). — 6. Aus einer concentrirten Lösung von Einfach-Chloriod fällt concentrirte Sublimatlösung Iodquecksilber, während Dreifach-Chloriod gelöst bleibt. KANE. ($2JCl + HgCl = HgJ + JCl^3$). — Aus der concentrirten wässrigen Lösung des Einfach-Chloriods fällt wenig wässriges Einfach-Chlorzinn Iod; dieses verschwindet bei Zusatz von mehr Chlorzinn unter Bildung glänzender pomeranzengelber Nadeln von Einfach-Iodzinn. Zuerst: $JCl + SnCl = J + SnCl^2$; bei 2 At. Chlorzinn weiter: $JCl + 3SnCl = SnJ + 2SnCl^2$. KANE.

Verbindungen. a. Das Einfach-Chloriod zerfliefst an der Luft und löst sich leicht im Wasser. GAY-LUSSAC. Man erhält diese Lösung, wenn man durch in Wasser vertheiltes überschüssiges Iod wenig Chlorgas leitet. Die concentrirte Lösung ist dunkelbraunroth, die verdünnte dunkelrothgelb; erstere zeigt den Geruch und die übrigen Wirkungen des trocknen Einfach-Chloriods auf den Körper. Sie

setzt bei starkem Erkälten viel rothgelbe Materie ab, die sich beim Erwärmen wieder löst. KANE.

b. Löst sich in Weingeist mit gelber Farbe.

c. Aether entzieht das Einfach-Chloriod der wässrigen Lösung und lässt es beim Verdunsten unverändert. DUMAS.

b. *Dreifach-Chloriod.*

Bildung. 1. Beim Zusammenbringen von Iod mit überschüssigem Chlorgas. — 2. Gepulverte Iodsäure, in trocknes salzsaures Gas gebracht, bildet unter Wärmeentwicklung und Aufkochen geschmolzenes Chloriod, welches beim Erkalten in langen Nadeln krystallisirt. SERULLAS. Ohne Zweifel wird hierbei Chlorgas frei: $JO^5 + 5HCl = JCl^3 + 5HO + 2Cl$. Concentrirte Salzsäure bildet mit krystallisirter Iodsäure, unter Entwicklung von Chlorgas, Dreifach-Chloriod. SOUBEIRAN. Verdünnte Salzsäure, mit Iodsäure gemischt, wird sogleich gelb, und lässt bei Zusatz von Vitriolöl Dreifach-Chloriod fallen. SERULLAS. Hierbei entwickelt sich Chlorgas. SOUBEIRAN.

Darstellung. Man leitet über trocknes Iod trocknes Chlorgas 6 Stunden lang und im grofsen Ueberschuss unter gelindem Erwärmen und öfterm Sublimiren. SOUBEIRAN. — SERULLAS empfiehlt, die Masse mit sehr wenig wässrigem Dreifach-Chloriod zu behandeln, um das etwa beigemengte Einfach-Chloriod auszuziehen; doch gibt er selbst zu, dass der hierbei bleibende Rückstand viel Iodsäure enthalten könne.

Eigenschaften. Pomeranzengelb. Krystallisirt beim Erkalten nach dem Schmelzen in langen Nadeln. SERULLAS. Zeigt ähnliche Wirkungen auf den Körper, wie Einfach-Chloriod. KANE. Entfärbt Indiglösung. GAY-LUSSAC. Bläut nicht Stärkmehl, aufser bei Zusatz von wässrigem Einfach-Chlorzinn.

	Berechnung.		KANE.		Maafs.
J	126	54,26	54,34	Ioddampf	1
3 Cl	106,2	45,74	45,66	Chlorgas	3
JCl^3	232,2	100,00	100,00		

Zersetzungen. 1. Das Dreifach-Chloriod schmilzt zwischen 20 und 25° unter Entwicklung von Chlorgas, welches es beim Erkalten wieder aufnimmt. SERULLAS. — 2. Es zerfällt in Berührung mit sehr wenig Wasser in einen ungelösten gelblichen Theil [wohl Gemenge von Dreifach-Chloriod und Iodsäure] und in eine Lösung von Einfach- und Dreifach-Chloriod [und Salzsäure?]. SERULLAS. [Ein Theil des Dreifach-Chloriods löst sich wahrscheinlich unzersetzt; der andere zerfällt in Salzsäure, Iodsäure und Einfach-Chloriod: $2JCl^3 + 5HO = 5HCl + JO^5 + JCl$]. Mit einer wässrigen Lösung von Dreifach-Chloriod scheidet trocknes Dreifach-Chloriod etwas Iodsäure ab, deren Menge bei Zusatz von Weingeist sehr zunimmt; dessgl. wenn man Dreifach-Chloriod mit Wasser befeuchtet und mit absolutem Weingeist oder Aether behandelt (S. 682). SERULLAS.

Das Dreifach-Chloriod löst sich schwieriger als das Einfach-Chloriod im Wasser; die sattgelbe Lösung ist entweder, was wahrscheinlicher ist, als wässriges Dreifach-Chloriod zu betrachten, oder als ein Gemisch von Salzsäure und iodhaltender Iodsäure, oder als ein Gemisch von Salzsäure und einer Säure des Iods, welche 3 At. Sauerstoff hält. ($5JCl^3 + 15HO = 15HCl + 3JO^5 + 2J$; oder: $JCl^3 + 3HO = 3HCl + JO^3$.) — Dieselbe Lösung erhält man, wenn man durch 1 Th. Iod, in 4 Th. Wasser vertheilt und kalt gehalten, Chlorgas bis zur Sättigung leitet, und hierauf das überschüssige Chlor mittelst durchgeleiteter Luft entfernt. Die möglichst mit Chlor gesättigte Lösung ist lebhaft gelb und hält auf 1 At. Iod etwas über 3 At. Chlor, weil sich wegen der Gegenwart von Wasser auch etwas Salzsäure und Iodsäure erzeugt hat. SOUBEIRAN. — Auch kann man wässriges Einfach-Chloriod durch Sublimat fällen, und die vom Iodquecksilber decanthirte Flüssigkeit destilliren. KANE.

Das Dreifach-Chloriod wird aus seiner wässrigen Lösung durch Vitriolöl, welches man, unter Abkühlung des Gefäfses, allmälig zufügt, als eine erst weifse käsige, dann sich pomeranzengelb färbende Masse gefällt; es löst sich beim Erwärmen des Gemisches auf, scheidet sich aber beim Erkalten wieder ab; bei der Destillation des Gemisches geht das Dreifach-Chloriod über. SERULLAS. — Aether entzieht das Dreifach-Chloriod nicht der wässrigen Lösung, DUMAS; hält das Wasser aber zugleich Einfach-Chloriod, so nimmt der Aether, falls die Lösung nicht zu verdünnt ist, in Gesellschaft desselben auch Dreifach-Chloriod auf. SERULLAS. — Das wässrige Dreifach-Chloriod, mit einem fixen Alkali neutralisirt, liefert Chlormetall, iodsaures Salz und einen Niederschlag von Iod, der sich in überschüssigem Alkali zu Iodmetall und iodsaurem Salz löst. LIEBIG. ($5JCl^3 + 18KO = 15KCl + 3(KO,JO^5) + 2J$). Versetzt man die wässrige Lösung mit wässrigem einfach-iodsauren Kali, und fügt dann Weingeist hinzu, so fällt zweifach-iodsaures Kali nieder. SERULLAS. — Mit wenig Silberoxyd geschüttelt, liefert das wässrige Dreifach-Chloriod Chlorsilber und Iodsäure; bei mehr Silberoxyd ist dem Chlorsilber iodsaures Silberoxyd beigemengt. SERULLAS. [Wahrscheinlich entsteht zugleich Iodsilber ($3JCl^3 + 10AgO = 9AgCl + AgJ + 2JO^5$)]. — Silberblättchen verwandeln sich im wässrigen Dreifach-Chloriod in Chlorsilber und Iodsilber. SERULLAS. — Wässriges Dreifach-Chloriod gibt mit weniger wässrigem Einfach-Chlorzinn einen Niederschlag von Iod, welcher sich in mehr Chlorzinn löst, ohne dass Nadeln von Einfach-Iodzinn anschiefsen. KANE.

Das Dreifach-Chloriod ist mit Chlormetallen verbindbar. FILHOL.

Trocknes Iod lässt sich nicht mit 5 At. Chlor verbinden, LIEBIG; auch in 4 Th. Wasser vertheiltes Iod nimmt nur etwas über 3 At. Chlor

auf und die gelbe Flüssigkeit gibt bei der Sättigung mit Alkalien einen Niederschlag von Iod; SOUBEIRAN; auch bei 8 bis 10 Th. Wasser auf 1 Th. Iod ist dieses noch der Fall. Ist aber das Iod in gröfseren Mengen Wasser vertheilt, z. B. in 20 Th. SOUBEIRAN, so werden 5 At. Chlor gebunden, die Flüssigkeit ist farblos, oder nur durch überschüssiges Chlor gelb gefärbt, welches sich durch einen Strom von Luft entfernen lässt, und sie zeigt alle Verhältnisse einer Auflösung von Salzsäure und Iodsäure. LIEBIG, SOUBEIRAN, L. THOMPSON. ($J + 5Cl + 5HO = JO^5 + 5HCl$). — Dieselbe Flüssigkeit erhält man durch Vermischen von verdünnter Salz- und Iod-Säure. — Sie ist sehr sauer, riecht schwach nach Chlor und entfärbt langsam Indiglösung. GAY-LUSSAC. — Bei ihrer Destillation geht anfangs Salzsäure über; aber mit der weitern Concentration wird sie wieder [unter Chlorentwicklung?] zu einer gelben Auflösung von Dreifach-Chloriod [und Iodsäure?]. L. THOMPSON. — Vitriolöl fällt aus ihr Dreifach-Chloriod, SERULLAS, unter Entwicklung von Chlor, SOUBEIRAN.

B. *Schwefelsaurer Iodschwefel?* — 1. Man destillirt Iod mit schwefligsaurem Bleioxyd. Das dunkelrothe Destillat enthält überschüssiges Iod. — 2. Man löst Iod in wasserfreiem Holzgeist, sättigt die Lösung mit schwefligsaurem Gas und destillirt den Holzgeist ab. — Sehr saure und sehr ätzende Flüssigkeit. PLAYFAYR (*Berzel. Jahresber.* 20, 65).

Chlor und Brom.

Chlorbrom.

Man leitet Chlorgas durch Brom und verdichtet den sich entwickelnden Dampf durch eine Kältemischung. — Rothgelbe, sehr dünne und sehr flüchtige Flüssigkeit, dunkelgelbe Dämpfe von der Farbe des Chloroxyds entwickelnd, welche sehr stark riechen und die Augen zu Thränen reizen; von heifsem, unangenehmen Geschmack. — Metalle verbrennen darin zu Chlor- und zu Brom-Metall. BALARD.

Chlorbrom-Hydrat. — 1. Man leitet durch, mit Wasser bedecktes Brom, Chlorgas, wodurch zuerst Auflösung des Broms, dann krystallisches Gestehen der Flüssigkeit bewirkt wird. — 2. Man erkältet ein Gemenge aus Chlorbrom und Wasser unter 0°. — 3. Man leitet den Dampf des Chlorbroms bei 0 bis + 3° durch eine befeuchtete Glasröhre. — Hellgelbe Spiefse oder Blätter, vom Geruch und Geschmack des Chlorbroms. Schmilzt über + 7° zu einer hellgelben Flüssigkeit. Wird durch Ammoniak rasch in Stickgas, Chlorstickstoff und hydrobromsaures Ammoniak zersetzt. LÖWIG.

Wässriges Chlorbrom. — Die gelbliche Auflösung zeigt den Geruch und die entfärbende Wirkung des trocknen Chlorbroms, und zerfällt mit fixen Alkalien in Chlormetall und bromsaures Salz. BALARD. Sie gefriert erst unter — 20° zu einer gleichförmigen Masse; im Sonnenlichte zerfällt sie in wässrige Salzsäure und Bromsäure. LÖWIG.

Salzsaures Brom. — Concentrirte Salzsäure löst viel Brom auf, und bildet eine Flüssigkeit von Farbe, Geruch und Geschmack der hydrobromigen Säure, gleich dieser Gold auflösend. Löwig.

Brom bildet mit *Chlorschwefel* eine schön rothe Flüssigkeit, die Elektricität nicht leitend, aufser bei Zusatz von sehr wenig Aether. Solly.

Fernere Verbindungen des Chlors.

A. Mit Stickstoff.

B. Mit den Metallen bildet es die *Chlormetalle (hypothetisch trocken salzsauren Salze), Chlorures metalliques (Muriates secs)*. *Bildung* und *Darstellung:* 1. Man bringt ein Metall mit trocknem Chlorgas in Berührung. Viele Metalle vereinigen sich mit dem Chlor unter Feuerentwicklung. Bei gewöhnlicher Temperatur verbrennen im Chlorgas: Kalium in Masse, Arsen, Antimon oder Wismuth als Pulver, Zinn als Stanniol, nach einiger Zeit, unächtes Blattgold und Kupfer oder Nickel, durch Wasserstoffgas aus dem Oxyd zu einem feinen Metallpulver reducirt. — In der Hitze verbrennen: Natrium, Scheel, Mangan, Zink, Tellur, Eisen, Kobalt, Argentan und Quecksilber (dieses bis zum Kochen erhitzt). — Blei, Silber, Gold und Platin vereinigen sich zwar mit dem Chlor, aber bei keiner Temperatur unter Feuerentwicklung. — Böttger (*Pogg.* 43, 660) leitet Chlorgas durch eine Chlorcalciumröhre auf den Boden einer 1—2 Liter fassenden trocknen Flasche, bis alle Luft ausgetrieben ist, und bringt hierein folgende ¼ Linie dicke Metallstangen oder Drähte, mit unächtem Blattgold umgeben, welches seine Entzündung dem Drath mittheilt: Eine Antimonstange oder Wismuthstange (durch Aufziehen des geschmolzenen Metalls in eine Glasröhre erhalten) wird glühend, tropft herab, und verbrennt mit Funkenwerfen und glänzendem weifsen Lichte. Eine ausgeglühte spiralförmig gewundene Uhrfeder verbrennt unter Erglühen mit dickem braunrothen Nebel; eine feinere zeigt lebhafteres Licht mit Funkensprühen. Sehr feiner Kupferdrath erglüht, ohne Funken zu sprühen. Messingdrath verbrennt vollständig unter dem lebhaftesten Funkensprühen. Argentan-Drath wird weifsglühend und die herabfallenden Tropfen zerspringen mit herrlichem Lichtglanze. Dräthe von Zink, Kadmium, Blei, leichtflüssigem Metall, Nickel, Silber, Gold, Platin oder Palladium lassen sich auf diese Weise nicht entzünden. Böttger. Ein schwach glühender Kupferdrath verbrennt im Chlorgas völlig zu herabtröpfelndem Halb-Chlorkupfer. Wöhler (*Berzel. Jahresber.* 19, 215). — 2. Chlorgas zersetzt mehrere Metalloxyde theils schon bei gewöhnlicher Temperatur (Silberoxyd), theils bei höherer (fixe Alkalien), in Chlormetall und Sauerstoffgas. Hierbei entwickelt sich in der Regel auf 2 Maafse absorbirtes Chlorgas 1 M. Sauerstoffgas. Diese Zersetzung erfolgt, wenn die Affinität des Chlors zu Metall + der der Wärme zu Sauerstoff gröfser ist, als die Affinität des Sauerstoffs zu Metall + der der Wärme zu Chlorgas. (*Schema* 8.) — 3. Mehrere Metalle zersetzen theils bei gewöhnlicher Temperatur, theils in der Glühhitze oder beim Durchschlagen elektrischer Funken das salzsaure Gas in Chlormetall und ½ Maafs Wasserstoffgas (S. 741). — 4. Die meisten Metalloxyde zersetzen sich mit Salzsäure in Chlormetall und Wasser (S. 741) — 5. Mehrere Metalloxyde,

mit Kohle gemengt und in einer Röhre zum Glühen erhitzt, zerfallen beim Hindurchleiten von Chlorgas in Chlormetall und Kohlenoxyd- oder kohlensaures Gas. GAY-LUSSAC u. THÉNARD (*Recherches* 2, 143); OERSTEDT (*Pogg* 5, 132). Dieses Verfahren dient besonders zur Bereitung der Verbindungen des Chlors mit Erdmetallen. — Um auf diese Weise gröfsere Mengen von Chlormetall zu erhalten, glüht QUESNEVILLE (*J. Pharm.* 15, 328; auch *Schw.* 56, 373) das Gemenge von Metalloxyd und Kohle, statt in einer Porcellanröhre, in einer tubulirten irdenen Retorte, leitet durch eine durch den Tubulus in das Gemenge hinabgehende Röhre das Chlor hinzu und fängt das Chlormetall, wenn es flüssig ist, in einer mittelst eines gekrümmten Vorstofses mit dem Retortenhals verbundenen Woulfeschen Flasche auf; wenn es fest ist, in einem Ballon, der unten in eine Spitze ausläuft, und der eine obere und 2 Seitenöffnungen hat; in die eine Seitenöffnung mündet der Retortenhals ein; die andere dient, um die Verstopfung des Retortenhalses durch das Chlormetall mittelst eines Eisendraths zu beseitigen. — 6. Bei verschiedenen Zersetzungen der unterchlorigsauren, chlorsauren und überchlorsauren Metalloxyde entstehen Chlormetalle. — 7. Ein Chlormetall lässt sich durch einfache oder doppelte Affinität in ein anderes verwandeln. Chlorquecksilber gibt mit Antimon: Chlorantimon und Quecksilber, und mit Schwefelantimon: Chlorantimon und Schwefelquecksilber (*Schema* 45).

Die Chlormetalle sind theils bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, und dabei sehr flüchtig, *Metallöle* (Zinn, Arsen, Antimon); — theils fest, aber doch leicht schmelzbar und gröfstentheils in der Glühhitze flüchtig; die weicheren von diesen heifsen *Metallbuttern* (Antimon, Wismuth, Zink), die festeren *Hornmetalle* (Silber, Blei). Die Chlormetalle sind, wenn sie sich nicht in der Hitze zersetzen, fast allgemein flüchtiger, als die in ihnen enthaltenen Metalle.

Wenige Chlormetalle zerfallen, bei abgehaltener Luft geglüht, in Metall und Chlorgas (Gold, Platin). Einige verlieren hierbei nur einen Theil ihres Chlors (Einfach-Chlorkupfer). Einige zersetzen sich nicht beim Glühen für sich, aber bei Zutritt von Luft geglüht in Metalloxyd und Chlorgas (Mangan, Eisen; auch Chlor-Baryum, -Strontium und -Calcium verwandeln sich einem sehr kleinen Theile nach in Oxyde); die meisten Chlormetalle bleiben in beiden Fällen unzersetzt. — Chlormetalle, welche nicht für sich in der Hitze zersetzbar sind, werden auch nicht zersetzt durch Weifsglühen mit Kohle, da diese mit dem Chlor keine unorganische Verbindung bildet. Nur sofern sie ein wenig Wasserstoff zu enthalten pflegt, kann im Anfange des Glühens ein wenig Chlormetall in Metall und Salzsäure zersetzt werden. So wie jedoch zu diesem glühenden Gemenge Wasserdampf tritt, dessen Sauerstoff zur Kohle und dessen Wasserstoff zum Chlor beträchtliche Affinität hat, so erfolgt, namentlich bei Chlor-Silber und -Quecksilber, Zersetzung in Kohlensäure oder Kohlenoxyd, und in Salzsäure und Metall. GAY-LUSSAC u. THÉNARD (*Schema* 78; $AgCl + HO$

$+ C = Ag + HCl + CO$). — LAMPADIUS's entgegengesetzte und mit keiner Theorie vereinbare Erfahrungen (*Gilb.* 73, 143) lassen sich aus der Porosität der von ihm angewandten irdenen Retorten erklären, und sind auch durch DÖBEREINER (*Gilb.* 73, 227) widerlegt. — Kein Chlormetall wird durch Erhitzen mit Schwefel zersetzt, aber Phosphor entzieht mehreren das Chlor. H. ROSE (*Pogg.* 27, 116).

Chlormetalle, die nicht durch Erhitzen für sich zersetzbar sind, z. B. die der Alkalimetalle, des Silbers oder Quecksilbers, werden, bei Abhaltung aller Feuchtigkeit, auch nicht zersetzt durch Weifsglühen mit verglaster Boraxsäure, mit verglaster kalkhaltiger Phosphorsäure, mit Kiesel-, Süfs- und Alaun-Erde, welche Materien zwar Affinität gegen Metalloxyde, aber weder gegen Metalle, noch gegen Chlor haben. So wie jedoch zu dem glühenden Gemenge Wasserdampf tritt, so vereinigt sich sein Sauerstoff mit dem Metalle zu Metalloxyd, das von den genannten Säuren und Erden aufgenommen wird, und der Wasserstoff des Wassers entweicht in Verbindung mit dem Chlor des Chlormetalls als salzsaures Gas. GAY-LUSSAC u. THÉNARD und DAVY (*Schema* 58; $NaCl + HO + xSiO^2 = NaO, xSiO^2 + HCl$).

Leitet man dagegen über glühendes Kochsalz die Dämpfe der trocknen Schwefelsäure, welche ihren Sauerstoff loser gebunden hält, als die Borax- und Phosphor-Säure, so bildet sich schwefelsaures Natriumoxyd, und es entwickelt sich ein Gemenge von Chlorgas mit einem gleichen Maafse schwefligsaurem Gas. (*Schema* 74; $NaCl + 2SO^3 = NaO, SO^3 + SO^2 + Cl$). Das sich entwickelnde sehr blassgelbe Gasgemeng wird von Wasser als Salzsäure und Schwefelsäure verschluckt, indem 1 At. Chlor aus dem Wasser 1 At. Wasserstoff aufnimmt, und 1 At. Sauerstoff auf 1 At. schweflige Säure überträgt. Daher nahm SERTÜRNER an, in dem Gasgemenge sei schon gebildete Salzsäure vorhanden. vgl. SERTÜRNER (*Gilb.* 72, 109; 73, 213); DÖBEREINER (*Gilb.* 72, 331); C. G. GMELIN (*Schw.* 37, 442); L. GMELIN (*Gilb.* 73, 109). — Auch Salpetersäure entwickelt aus mehreren Chlormetallen das Chlor, indem sie ihre Metalle oxydirt, und sich mit dem gebildeten Metalloxyde vereinigt.

Wasserhaltende Borax-, Phosphor-, Schwefel- und Arsen-Säure zersetzen die meisten Chlormetalle theils bei gewöhnlicher, theils bei höherer Temperatur in sauerstoffsaure Metalloxyde und Salzsäure. Die Verbindungen der leichten Metalle, des Mangans, Zinks, Zinns, Eisens und Kobalts mit Chlor werden schon bei gewöhnlicher Temperatur durch Vitriolöl zersetzt, die des Antimons, Wismuths und Kupfers erst in der Hitze, A. VOGEL; Einfach-Chlorquecksilber bei keiner Temperatur. — Mit Braunstein oder Bleihyperoxyd gemengte Chlormetalle entwickeln, mit Vitriolöl erhitzt, Chlorgas, und mit chromsaurem Kali gemengte liefern bei der Destillation mit Vitriolöl ein dunkel blutrothes Destillat von chromsaurem Dreifach-Chlorchrom. — Eine mit Kupferoxyd fast gesättigte Perle des Phosphorsalzes ertheilt bei Zusatz eines Chlormetalls der Löthrohrflamme eine blaue Farbe. BERZELIUS.

Gewässerte Chlormetalle, oder *salzsaure Salze, Hydrochlorsalze, chlorwasserstoffsaure Salze, Muriates, Hydrochlorates, Chlorhydrates.*

Die Chlormetalle lösen sich in Wasser, mit Ausnahme des Chlorsilbers, Halb-Chlorkupfers, Halb-Chlorquecksilbers, Einfach-Chlorgoldes und Einfach-Chlorplatins. Diese Auflösungen lassen sich entweder als wässrige Chlormetalle oder als wässrige salzsaure Metalloxyde betrachten. Man erhält dieselben Lösungen beim Zusammenbringen des Metalloxyds mit wässriger Salzsäure. Auch entstehen diese Lösungen beim Behandeln mehrerer Metalle mit wässriger Salzsäure, unter Entwicklung von Wasserstoffgas ($Zn + HCl = ZCl + H$; oder: $Zn + HO + HCl = ZnO, HCl + H$). Ferner beim Behandeln vieler Metalle mit einem Gemisch aus wässriger Salzsäure und Salpetersäure ($3Cu + 3HCl + NO^5 = 3CuCl + 3HO + NO^2$; oder: $3Cu + 3HCl + NO^5 = 3(CuO, HCl) + NO^2$). — Diese Lösungen scheiden beim Abdampfen oder Erkälten theils trockne Chlormetalle ab (Chlornatrium), theils geben sie wasserhaltige Krystalle, entweder als gewässerte Chlormetalle oder als salzsaure Salze, meist noch mit Krystallwasser versehen, zu betrachten. So krystallisirt aus der wässrigen Lösung des Chlorbaryums $BaCl + 2HO = BaO, HCl + HO$; aus der des Chlorcalciums: $CaCl + 6HO = CaO, HCl + 5HO$. Diese gewässerten Krystalle gehen beim stärkern Erhitzen entweder unter Entwicklung von Wasser in Chlormetalle über; oder sie entwickeln Salzsäure und lassen Metalloxyd (so die Lösung der Bittererde oder Alaunerde in Salzsäure). — Ueber den Streit, ob die Chlormetalle beim Zutritt von Wasser in salzsaure Metalloxyde übergehen oder nicht, s. (S. 467 bis 470). H. ROSE (*Pogg.* 55, 533) nimmt an, dass dieses je nach dem Chlormetalle verschieden sei; nach ihm löst sich das Chlormetall als solches, wenn sein Metall mit Sauerstoff eine Basis zu erzeugen vermag (Alkalimetalle, Quecksilber u. s. w.); dagegen als Salzsäure und Metalloxyd, wenn letzteres einen mehr sauren Charakter hat (Silicium, Titan, Zinn, Arsen, Antimon, Wismuth). Die Auflösung der erstern Chlormetalle erfolgt meistens unter Kälteerzeugung, die der letztern immer unter Wärmeentwicklung, und hierdurch lassen sich beide Classen von Chlormetallen unterscheiden, einige Ausnahmen abgerechnet. — Die Anhänger der Lehre von den wasserstoffsauren Metalloxyden können hiergegen bemerken: 1. *A priori* sollte man meinen, die erstere Classe von Chlormetallen müsste sich mit Wasser vorzugsweise zersetzen, denn es gehören hierher die mit der gröfsten Affinität gegen den Sauerstoff (allerdings aber auch gegen das Chlor) begabten Metalle; auch sollte die prädisponirende Affinität des basischen Metalloxyds zur Salzsäure, und umgekehrt, wechselseitig die Bildung dieser Verbindungen begünstigen. — 2. Wenn die Affinität des Metalls zum Chlor + der des Wasserstoffs zum Sauerstoff fast eben so grofs ist, wie die des Metalls zum Sauerstoff + der des Chlors zum Wasserstoff + der des Metalloxyds zur Salzsäure, dann erfolgt die Zersetzung unter geringer Wärmeentwicklung, und diese wird mehr als aufgehoben durch die mit dem Uebergang in den gelösten Zustand latent werdende Flüssigkeitswärme (Kochsalz); je mehr dagegen letztere Summe erstere übertrifft, namentlich je mehr die Affinität eines Metalls zum Sauerstoff die zum Chlor übertrifft, unter um so gröfserer Wärmeentwicklung er-

folgt die Auflösung. ROSE rechnet das Chlorcalcium zu den Chlormetallen, die sich nicht zersetzen, wiewohl es sich mit Wasser stark erhitzt, und erklärt diese Anomalie daraus, dass die ersten Antheile Wasser als Krystallwasser inniger gebunden werden. Wenn man aber diese Erklärung selbst in dem Fall für genügend hält, wo bei Anwendung von mehr Wasser das Gemisch nicht krystallisirt, sondern flüssig bleibt, so wird jedenfalls hierdurch die Anwendung der Temperaturveränderung, um zu entscheiden, ob sich ein Chlormetall mit Wasser zersetzt oder nicht, wenn anders diese Ansicht gegründet ist, sehr beschränkt.

Die wässrigen Lösungen der Chlormetalle fällen bei gröfserer Concentration aus Bleioxydsalzen, und auch bei grofser Verdünnung aus Quecksilberoxydul- und Silberoxyd-Salzen meistens Chlormetalle. Das gefällte Chlorsilber und Halb-Chlorquecksilber sind bei gröfserer Concentration der Flüssigkeiten käsig; bei gröfserer Verdünnung bewirken sie milchiges Ansehen der Flüssigkeit. Das Chlorsilber färbt sich am Lichte violett; es löst sich nicht in verdünnter Salpetersäure, aber leicht auch in verdünntem Ammoniak (Unterschied von Iodsilber und Bromsilber). — Löst man Kochsalz in einer solchen Menge Wasser, dass 1 Theil Chlor auf folgende Theile Wasser kommt, so gibt diese Lösung mit salpetersaurem Quecksilberoxydul und salpetersaurem Silberoxyd folgende Reactionen: 50000 Th. Wasser: bei Quecksilber pulvriger Niederschlag, bei Silber schwache milchige Trübung; — 100000 Th. Wasser: bei Quecksilber schwacher Niederschlag, bei Silber schwache Trübung; — 200000 Th. Wasser: bei Quecksilber Trübung nach einigen Minuten, bei Silber sogleich schwache Trübung; — 400000 Th. Wasser: bei Quecksilber sehr schwache Trübung nach einigen Minuten, bei Silber sehr schwache Trübung; — 800000 Th. Wasser: bei Quecksilber Opalisiren nach einiger Zeit, bei Silber sehr schwaches Opalisiren; — 1600000 Th. Wasser: bei Quecksilber kaum merkliches Opalisiren nach einiger Zeit, bei Silber kaum merkliches Opalisiren. — Mit einer Salmiaklösung verhält sich die Silberlösung ähnlich und zeigt noch bei 3200000 Th. Wasser ein kaum merkliches Opalisiren; dagegen hört die Trübung der Quecksilberlösung schon bei 400000 Th. Wasser auf 1 Chlor auf. LASSAIGNE (*J. Chim. med.* 8, 518). — Wässrige Chlormetalle, mit schwefelsaurem Kupferoxyd gemischt, schwärzen allmälig eine polirte Silberplatte.

Einige Chlormetalle (Ammonium, Kalium, Magnium) verbinden sich mit Dreifach-Chloriod. Die Darstellung dieser Verbindungen s. besonders bei *Kalium*. Sie lassen sich als eine Art Chlorsalze betrachten, worin das Dreifach-Chloriod die Säure abgibt, z. B. KCl, JCl^3.

Einige Chlormetalle sind mit Salzsäure verbindbar. — So löst sich das nicht in Wasser lösliche Halb-Chlorkupfer in concentrirter Salzsäure, und der Sublimat ist in ihr viel reichlicher löslich als in Wasser. Diese Verbindungen lassen sich entweder als Chlorsalze betrachten, in welchen die Salzsäure die Säure und das Chlormetall die Basis ist; oder nach der andern Ansicht, da Wasser zugegen ist, als saure salzsaure Metalloxyde.

Einige Chlormetalle sind mit dem Oxyde desselben Metalls verbindbar. *Oxychlorete, Oxychlorures*; z. B. $CrCl^3, 2CrO^3$, — $3PbO, PbCl$, und $5SbO^3, SbCl^3$. Tritt zu solchen Verbindungen Wasser, so entstehen gewässerte Oxychlorete, oder, nach der andern Ansicht, basisch salzsaure Metalloxyde. So ist der Atakamit $3CuO, CuCl + 4HO$ oder $4CuO, HCl + 3HO$.

Mehrere Chlormetalle verbinden sich mit einander. *Metallische Chlorsalze.* — So verbinden sich Chlorquecksilber, Chlorplatin, Chlorgold und andere elektronegative Chlormetalle mit den Chlorverbindungen der Alkalimetalle und einiger andern positiven Metalle. In diesen Verbindungen betrachtet v. BONSDORFF das Chlorquecksilber u. s. w. als Säure, das Chlorkalium u. s. w. als Basis. Die wässrige Lösung des Chlor-Calciums, -Magniums, -Mangans und -Zinks bläut nach ihm Fernambuk, was für ihre basische Natur spricht; Chlor-Baryum und -Strontium zeigen diese Reaction schwach, Chlor-Kalium und -Natrium gar nicht. v. BONSDORFF. — vgl. die Gegenbemerkungen von H. ROSE (*Pogg.* 55, 552).

Mehrere Chlormetalle sind der Verbindung mit Ammoniak nach bestimmten Verhältnissen fähig.

Mehrere Chlormetalle sind in Weingeist, Aether, flüchtigen Oelen u. s. w. löslich, und einige sind fähig, in organische Verbindungen einzutreten.

Antichloristische Theorie.

LAVOISIER's Entdeckung, dass die meisten Säuren Sauerstoff enthalten, führte auf die Vermuthung, auch die noch unzerlegten, also auch die Salzsäure, enthielten denselben als säuerndes Princip. Man sah daher die Salzsäure als die Verbindung eines unbekannten Radicals, des *Muriatum* oder *Murium* mit Sauerstoff an, von welcher sich das Chlor, oder die oxygenirte Salzsäure durch gröſseren Gehalt an Sauerstoff unterscheide. Allein es gelang nicht, dieses Muriatum für sich darzustellen; man fand auſserdem, dass das trockenste salzsaure Gas, mit glühenden Metallen in Berührung, viel Wasserstoffgas entwickle; es zeigte sich ferner, dass 1 Maaſs trocknes Chlorgas mit 1 Maaſs trocknem Wasserstoffgas 2 Maaſse ganz trocknes salzsaures Gas erzeugt. Aus diesen beiden Thatsachen wurde gefolgert, 1 Maaſs Chlorgas (oder oxydirt salzsaures Gas) halte $^1/_2$ Maaſs Sauerstoffgas, welches sich bei der Bildung von salzsaurem Gase mit 1 Maaſs Wasserstoffgas zu Wasser verbinde, und das salzsaure Gas sei eine innige Verbindung einer noch nicht für sich bekannten *trocknen Salzsäure*, die als *hypothetisch trockne Salzsäure* vom trocknen salzsauren Gase unterschieden werden kann, mit gleichen Atomen Wasser. BERZELIUS setzte ehedem die Oxydationsstufen folgendermaſsen fest:

1 At. Murium = 11,4 nimmt auf Sauerstoff: At.	und bildet damit:	*Antichloristische Namen.*	*Chloristische Namen.*
2 = 16	27,4	Hypoth. trockne Salzsäure	
3 = 24	35,4	Oxydirte Salzsäure	Chlor
4 = 32	43,4	Euchlorine	Chloroxydul
6 = 48	59,4	?	Chloroxyd
8 = 64	75,4	Hyperoxydirte Salzsäure	Chlorsäure
10 = 80	91,4	?	Ueberchlorsäure.

Das salzsaure Gas ist eine Verbindung von 1 At. hypoth. trockner Salzsäure = 27,4 mit 1 At. Wasser = 9, zusammen = 36,4 ($MuO^2 + HO$). — Die Kohle vermag das im salzsauren Gase enthaltene Wasser selbst in der Weiſsglühhitze nicht zu zersetzen, weil die groſse Affinität der hypoth. trocknen Salzsäure zum Wasser dasselbe vor der Zersetzung schützt. — Auch kann die Kohle der oxydirten Salzsäure (MuO^3) nicht ihr drittes At. Sauerstoff entziehen, weil dieses gröſsere Affinität zur

hypoth. trocknen Salzsäure hat, als zum Kohlenstoff. — Das Phosgengas ist eine Verbindung der hypoth. trocknen Salzsäure mit Kohlensäure (MuO^2, CO^2), indem hier das Kohlenoxyd der oxydirten Salzsäure das dritte At. Sauerstoff entziehen konnte, um damit Kohlensäure zu bilden, weil die Affinität der hypoth. trocknen Salzsäure zur Kohlensäure ebenfalls beträchtlich ist. — Unser Dreifach-Chlorphosphor ist hypothetisch trocken salzsaure phosphorige Säure (PO^3, $3MuO^2$), der Fünffach-Chlorphosphor ist hypoth. trocken salzsaure Phosphorsäure (PO^5, $5MuO^2$); der Phosphor verbrannte nämlich im dritten At. Sauerstoff des oxydirtsalzsauren Gases zu phosphoriger oder zu Phosphor-Säure, die dann eine innige Verbindung mit der abgeschiedenen hypoth. trocknen Salzsäure eingingen. Auf dieselbe Weise sind die 2 Chlorschwefel als Verbindungen der hypoth. trocknen Salzsäure mit der unterschwefligen Säure und noch einer niederern, nicht für sich bekannten, Oxydationsstufe, die auf 2 At. Schwefel 1 At. Sauerstoff enthält, zu betrachten; dessgleichen der Sauerstoffchlorschwefelkohlenstoff als eine Verbindung von 2 Atomen hypoth. trockner Salzsäure mit 1 At. Kohlensäure und 1 schwefliger Säure zugleich (CO^2, SO^2, MuO^2). Das Wasser zersetzt diese Verbindungen, sofern es die hypoth. trockne Salzsäure in salzsaures Gas verwandelt, welches weiter keine Affinität gegen die zuvor mit der hypoth. trocknen Salzsäure verbunden gewesenen Substanzen zeigt. — Der Chlorstickstoff, von dem in der Folge die Rede sein wird, ist nach dieser Ansicht eine Verbindung der hypoth. trocknen Salzsäure mit salpetriger Säure (NO^3, $3MuO^2$). — Die Chlormetalle sind nichts anderes, als hypoth. trocken salzsaure Metalloxyde; denn die in das oxydirt salzsaure Gas gebrachten Metalle verbrennen in seinem dritten At. Sauerstoff zu Metalloxyd, das sich dann mit der übrigbleibenden hypoth. trocknen Salzsäure zu hypoth. trocken salzsaurem Metalloxyd vereinigt. Dieselben Verbindungen erzeugen sich, wenn oxydirtsalzsaures Gas mit vielen Metalloxyden zusammenkommt, wobei es sein drittes At. Sauerstoffgas in Gasform entwickelt und sich nun als hypoth. trockne Salzsäure mit dem Metalloxyd vereinigt. Auch kann sich ein hypoth. trocken salzsaures Metalloxyd aus Metall und salzsaurem Gase unter Entwicklung von Wasserstoffgas erzeugen, weil hier das Wasser des salzsauren Gases das Metall oxydirt. Bringt man endlich salzsaures Gas mit Bleioxyd zusammen, so wird das Wasser des Gases in Freiheit gesetzt, während die hypoth. trockne Salzsäure an das Bleioxyd tritt; das erhaltene Wasser ist also nach dieser Ansicht Educt, nach der chloristischen Product. — Keine Säure hat eine so grofse Affinität gegen die Metalloxyde, wie die Salzsäure; keine andere vermag sie daher davon abzuscheiden, namentlich nicht Boraxsäure in der Glühhitze; die Zersetzung erfolgt jedoch bei Gegenwart von Wasser, weil die hypoth. trockne Salzsäure auch gegen dieses eine sehr grofse Affinität hat, so dass die Affinität der fremden Säure zum Metalloxyd nebst der Affinität der hypoth. trocknen Salzsäure zum Wasser die Affinität der hypoth. trocknen Salzsäure zum Metalloxyd überwiegt. — Die Zersetzung des Kochsalzes durch trockne Schwefelsäure erfolgt, weil die Affinität der hypoth. trocknen Salzsäure zum Sauerstoff eines Theils der Schwefelsäure nebst der Affinität des Natrons zum andern Theile der Schwefelsäure gröfser ist, als die Affinität der hypoth. trocknen Salzsäure zum Natron nebst der Affinität der schwefligen Säure zum dritten At. Sauerstoff. Kohle zersetzt nicht die hypoth. trocken salzsauren Metalloxyde, weil die grofse Affinität der hypoth. trocknen Salzsäure zum Metalloxyd, z. B. zum Silberoxyd, dasselbe vor der zersetzenden Einwirkung der Kohle schützt; tritt aber Wasserdampf hinzu, mit welchem sich die hypoth. trockne Salzsäure zu salzsaurem Gase vereinigen kann, so ist jetzt die Kohle im Stande, dem Metalloxyd seinen Sauerstoff zu entziehen und damit Kohlensäure zu erzeugen.

Die Bildung von salzsaurem und hyperoxydirtsalzsaurem (chlorsaurem) Alkali, beim Zusammenbringen von oxydirter Salzsäure und

wässrigem Alkali, erfolgt, indem 5 At. oxydirte Salzsäure ihr drittes At. Sauerstoff an ein sechtes At. oxydirte Salzsäure abgeben, die dadurch zu hyperoxydirter wird.

Diese Ansicht ist einförmiger als die neuere, *chloristische*, sofern sie alle saure und basische Formen der Körper vom Sauerstoff abzuleiten sucht, was jedoch bei der Hydrothion-, Hydrotellur- und Blau-Säure und den übrigen nicht zu bezweifelnden Wasserstoffsäuren gar nicht gelingt; zugleich nimmt diese Ansicht 2 Stoffe hypothetisch zu Hülfe, welche man nicht für sich darstellen kann, nämlich das Murium und die hypoth. trockne Salzsäure. Uebrigens lassen sich beide Ansichten vollkommen durchführen, und so entgegengesetzt sie sich sind, so widerspricht keiner von beiden eine directe Erfahrung. Nur ist die chloristische Ansicht bei weitem einfacher und durch Analogien wahrscheinlicher, als die antichloristische. Die früher von Berzelius zu Gunsten der antichloristischen Ansicht aufgestellten Gründe s. (*Gilb.* 50, 356; auch *Schw.* 14, 66).

Beim Iod wandte Berzelius dieselbe Ansicht an, wie beim Chlor, indem er das Iod aus einem Säureradical und 3 Atomen Sauerstoff zusammengesetzt ansah. Er nahm das Atomgewicht des Iodradicals zu 102 an; dieses verbinde sich mit 2 Atomen Sauerstoff = 16, um damit eine *hypothetisch trockne Hydriodsäure* zu erzeugen, welche sich durch Aufnahme von 1 At. Wasser = 9 in unser hydriodsaures Gas verwandele; 102 Iodradical verbinden sich mit 3 . 8 = 24 Sauerstoff, um unser Iod, und mit 8 . 8 = 64 Sauerstoff, um unsere Iodsäure zu erzeugen. Iodphosphor und Iodschwefel wären nach dieser Theorie zu betrachten als Verbindungen der hypoth. trocknen Hydriodsäure mit irgend einer Oxydationsstufe des Phosphors oder Schwefels, und die Iodmetalle als Verbindungen der hypoth. trocknen Hydriodsäure mit Metalloxyden.

ELFTES CAPITEL.

FLUOR.

Scheele. *Opusc.* 2, 1 u. 242; *Crell chem. J.* 2, 192 und *Crell Ann.* 1786, 1, 3.

Wiegleb. *Crell N. Entdeck.* 1, 3.

Bucholz. *Crell N. Entdeck.* 3, 50.

Gay-Lussac u. Thénard. *Recherch.* 2, 1; auch *Ann. Chim.* 69, 204; auch *N. Gehl.* 8, 485; auch *Gilb.* 32, 1.

H. Davy. *Phil. Transact.* 1809; auch *Schw.* 2, 57; auch *Gilb.* 35, 452. — *Phil. Transact.* 1813, 263; auch *Ann. Chim.* 88, 271.

J. Davy. *Phil. Transact.* 1812, 352; auch *Ann. Chim.* 86, 178.

Berzelius. *Pogg.* 1, 1 u. 169; 2, 111; 4, 1 u. 117.

Otto Unverdorben. *N. Tr.* 9, 1, 22.

Fluorine, Fluor.

Geschichte. Das Verfahren, mit Flussspath in Glas zu ätzen, kannte schon 1670 Schwankhard in Nürnberg. Marggraf bemerkte 1764 das

Zerfressen einer Glasretorte, in welcher er Flussspath mit Schwefelsäure erhitzte, nebst Bildung eines weifsen erdigen Sublimats. SCHEELE erkannte zuerst 1771 den Flussspath als eine Verbindung des Kalks mit einer eigenthümlichen Säure, die er daraus sowohl aus einer zinnernen Retorte in wasserhaltiger Gestalt, als auch in Gestalt des Fluorsiliciumgases ausschied; letzteres fing jedoch zuerst PRIESTLEY über Quecksilber auf. GAY-LUSSAC u. THÉNARD bereiteten zuerst 1808 die wasserfreie Flusssäure, und entdeckten das Fluorborongas. JOHN DAVY untersuchte 1812 viele Verhältnisse des Fluorborons und Fluorsiliciums. Man hatte bis dahin die Flusssäure für eine Verbindung des Sauerstoffs mit einer unbekannten brennbaren Basis, dem Fluorium gehalten, welches GAY-LUSSAC u. THÉNARD und H. DAVY vergeblich mittelst Kaliums aus dem Fluorsiliciumgase abzuscheiden versuchten. AMPÈRE wandte zuerst 1810 die chloristische Ansicht auf die Verhältnisse der Flusssäure an, nach welcher dieselbe als eine Verbindung des Wasserstoffs mit dem noch unbekannten Fluor und der Flussspath als Fluorcalcium zu betrachten ist. Diese Ansicht wurde von H. DAVY durch mehrere Versuche unterstützt und von ihm und vielen andern Chemikern angenommen. Endlich erhielt 1824 die Kenntniss von den Verbindungen des Fluors durch BERZELIUS's umfassende Versuche eine bedeutende Erweiterung.

Vorkommen. In geringer Menge; vorzüglich im Flussspath; ausserdem im Fluor-Cerium, basischflusssauren Cerium, Topas, Kryolith, Warwickit, Ytterocerit, in kleinen Mengen im Fluorapatit, Wagnerit, Amblygonit, Wawellit, Leukophan, Lepidolith, in manchem Glimmer und Apophyllit, im Karpholith, im Chondrodit, in der Hornblende und im Pyrochlor. Nach BREITHAUPT u. HARKORT (*Pogg.* 9, 179) auch im Feldspath und den ihm verwandten Fossilien. Aufserdem als Fluorcalcium in den Zähnen und Knochen und im menschlichen Harne. Die neuerliche auffallende Behauptung von REES (*Phil. Mag. J.* 15, 459), Menschenknochen, Schmelz der Zähne und Elfenbein halten kein Fluor, von ERDMANN (*J. pr. Chem.* 19, 446) widerlegt.

Bis jetzt kennt man das Fluor noch nicht genau für sich; die Angreifbarkeit der meisten Gefäfse durch dasselbe erschwert seine Abscheidung. Folgende Versuche wurden zur Darstellung des reinen Fluors angestellt:

Das Fluor-Kalium, -Natrium, -Quecksilber und -Silber läfst sich durch Chlor zersetzen; wird aber die Zersetzung in gläsernen Gefäfsen vorgenommen, so verwandelt sich das freiwerdende Fluor in Berührung mit der Kieselerde des Glases in Fluorsilicium, unter Entwicklung von Sauerstoffgas; bei Anwendung von Platingefäfsen überzieht sich das Platin mit einem rothbraunen Pulver (Fluor-Platin?); ist das Platingefäfs mit geschmolzenem Chlorkalium überzogen, so zeigt sich bei der Zersetzung des Fluormetalls ein das Glas angreifendes Gas, welches eigenthümlich und unangenehmer als Chlor riecht. H. DAVY.

AIMÉ (*Ann. Chim. Phys.* 55, 448; auch *Pogg.* 32, 576; auch *J. pr. Chem.* 2, 469) leitete in Glasgefäfsen, welche mit einer Haut Kautschuck überzogen waren, Chlorgas in der Kälte über Fluorsilber. Er erhielt Flusssäure und das Kautschuck war verkohlt.

BAUDRIMONT (*J. Chim. med.* 12, 374; auch *J. pr. Chem.* 7, 447) leitete Fluorborongas über glühende Mennige und das hierbei entwickelte Fluorgas in ein trocknes Glasgefäfs. Oder er erhitzte Flussspath mit Braunstein und Vitriolöl in einem Glasgefäfse, wo sich Fluorgas, mit Fluorsiliciumgas und Flusssäuredampf gemengt, entwickelte. In beiden Fällen erhielt er ein gelbbraunes Gas, nach Chlor und gebranntem Zucker riechend, Indiglösung entfärbend, das Glas *nicht* angreifend, mit Gold verbindbar.

G. J. KNOX u. TH. KNOX (*Phil. Mag. J.* 9, 107; auch *J. pr. Chem.* 9, 118) erhitzten in einem Gefäfse von Flussspath Fluorquecksilber, bis

es eine daraufgelegte Glasplatte nicht mehr mit Wasser beschlug, leiteten dann in das Gefäfs mittelst eines gekrümmten zugespitzten Glasrohrs getrocknetes Chlorgas, verschlossen das mit Chlorgas gefüllte Gefäfs fest mit einer Flussspathplatte und erhitzten zuletzt den Boden des Gefäfses. Es sublimirte sich Einfach-Chlorquecksilber und das Gefäfs hielt ein gelbgrünes Gas, an der Luft keine Nebel erzeugend, also keine Flusssäure haltend, und doch eine darauf gedeckte Glasplatte rasch angreifend. — Fluorblei zeigte sich auch in der Hitze nicht durch Chlor zersetzbar.

G. J. KNOX (*Phil. Mag. J.* 16, 192; auch *J. pr. Chem.* 20, 172) füllte ein Flussspathgefäfs zur Hälfte mit wasserfreier Flusssäure und schlofs es mit einem Flussspathdeckel, welcher 3 Löcher hielt. Durch das mittlere Loch ging als negative Elektrode einer 60paarigen Batterie ein Platindrath in die Säure; durch ein Seitenloch als Anode ein Stück Kohle, durch Auskochen mit Salpetersäure und mit Flusssäure von Eisen und Kieselerde befreit, weil sich sonst Fluoreisen und Fluorsilicium bildet. Das andere Seitenloch diente, um die Wirkung des etwa entwickelten Fluorgases auf verschiedene Stoffe, die man hineinsteckte, zu prüfen. Es entwickelte sich am Platindrath viel Wasserstoffgas; Lackmuspapier, in die Seitenöffnung gebracht, wurde in 2 Stunden gebleicht (Flusssäure bleicht nicht Lackmus); Gold zeigte sich erst nach 15stündigem Wirken der Batterie angegriffen und dunkelbraun gefärbt. Das sich entwickelnde Gas, durch ein Rohr von klarem Flussspath geleitet, zeigte sich farblos. — Auch wenn man in einer gebogenen Glasröhre (*App.* 5) geschmolzenes Fluorblei mittelst einer Kathode von Platin und einer Anode von Kohle zersetzte, entwickelten sich an letzterer viele Gasblasen, welche sogleich auf das Glas wirkten, daher Lackmus nicht entfärbten.

Permanente Gasgestalt muss das Fluor jedenfalls haben, da es mit Boron und Silicium permanente Gase bildet. (S. 82, oben:)

Verbindungen des Fluors.

Fluor und Wasserstoff.

Fluss-Säure. HF.

Flussspathsäure, Spathsäure, Fluorwasserstoffsäure, Acide fluorique, Acide hydrofluorique, Acide fluorhydrique.

Darstellung. 1 Th. gepulverter, kieselerdefreier Flussspath wird in einer Retorte von Platin oder Blei, welche letztere nicht mit Zinn gelöthet sein darf, mit 2 Th. Vitriolöl erhitzt; die platinene oder bleierne, nicht lutirte Vorlage wird durch Eis kalt gehalten. GAY-LUSSAC u. THÉNARD. ($CaF + HO, SO^3 = CaO, SO^3 + HF$). — Hält der Flussspath Kieselerde, so geht zugleich Fluorsiliciumgas über, welches sich schon aus dem kalten Gemenge in Blasen entwickelt; hält er Bleiglanz, so geht Hydrothion und schweflige Säure über, und das Destillat ist durch Schwefel getrübt. BERZELIUS. — Aufbewahrung in fest verschlossenen Gefäfsen von Gold, Platin oder zinnfreiem Blei.

Eigenschaften. Wasserhelle Flüssigkeit von 1,0609 spec. Gewicht. H. DAVY. Gefriert noch nicht bei — 20°. GAY-LUSSAC u. THÉNARD. Bricht das Licht sehr schwach. WOLLASTON. Kocht schon bei niedriger Temperatur, nach BERZELIUS nicht weit über 15°. — Riecht stechend, wirkt sehr nachtheilig auf die Respirationsorgane; schon der Dampf

macht Schmerzen unter den Nägeln; kleine Tropfen machen auf der Haut weiſse, heftig schmerzende Flecken, die sich in eine Eiterblase erheben, oft bis zum Wundfieber. Aetzlauge, dann erweichende Umschläge und Oeffnen der Eiterblasen sind hierbei dienlich. Röthet stark Lackmus. GAY-LUSSAC u. THÉNARD.

	Berechnung.		BERZELIUS.
F	18,7	94,92	94,95
H	1	5,08	5,05
HF	19,7	100,00	100,00

(HF = 6,24 + 116,90 = 123,14. BERZELIUS.)

Zersetzungen. 1. In dem Kreise der Volta'schen Säule sondert sich aus der Säure am negativen Pole Wasserstoffgas ab, während der positive Platindrath zu einer braunen Masse (von Fluorplatin?) zerfressen wird. H. DAVY. — 2. Kalium, Natrium, ungeglühtes Silicium, Tantal, Zink, Eisen und Mangan bilden mit ihr Fluormetalle und Wasserstoffgas, ersteres unter feuriger Explosion. GAY-LUSSAC u. THÉNARD, BERZELIUS. — 3. Mit Kalk bildet sie unter heftiger Erhitzung Fluorcalcium und Wasser; mit Kieselerde, z. B. mit Glas, erhitzt sie sich, kocht auf, verwandelt sich in Fluorsiliciumgas, und es bleibt fast nur etwas wässrige Kieselflusssäure. GAY-LUSSAC u. THÉNARD. Auch mit den meisten übrigen Metalloxyden bildet die Flusssäure Fluormetall und Wasser (oder flusssaures Metalloxyd). — Chlor, Vitriolöl und Salzsäure wirken nicht zersetzend.

Verbindungen. a. *Wässrige Flusssäure.* — Die Affinität zwischen Wasser und Flusssäure ist beträchtlich; daher das Rauchen der Säure an der Luft. Die Vereinigung geht unter einer bis zum Kochen steigenden Erhitzung vor sich. Das spec. Gewicht der Flusssäure nimmt bei einem gewissen Verhältnisse des Wassers bis auf 1,250 zu. H. DAVY. — Man erhält die wässrige Flusssäure nach BERZELIUS, indem man in einer bleiernen Flasche Flussspathpulver mit Vitriolöl mengt und allmälig gelinde erwärmt, in die Oeffnung der Flasche mittelst eines bleiernen Pfropfes, dessen Fugen mit Vitriolöl oder geschmolzenem Federharz verschlossen werden, eine bleierne Schenkelröhre befestigt, und das andere Ende derselben ganz wenig in Wasser tauchen lässt, welches in einer bleiernen Flasche oder einem Platintiegel gut abgekühlt ist. Um die erhaltene Säure von der Kieselerde zu befreien, die fast in jedem Flussspathe vorkommt, tröpfelt man zu ihr so lange wässriges Fluorkalium, als noch ein gallertartiger Niederschlag von Fluor-Kiesel-Kalium entsteht (oder setzt so lange gepulvertes flusssaures Fluorkalium hinzu, als es sich löst), gieſst die klare Flüssigkeit ab und destillirt sie in Platingefäſsen. — Aufbewahrung in Flaschen von Gold, Platin oder Blei, auf deren Hals ein in Wachs getränkter Ring von Leder gelegt und ein Hütchen aufgeschraubt wird;

auch kann man schwächere Säure, die nicht ganz kieselfrei zu sein braucht, in mit Wachs ausgegossenen Glasflaschen aufbewahren.

Wasserhelle dünne Flüssigkeit, im concentrirten Zustande an der Luft rauchend, und beim Erhitzen durch Verlust von Flusssäure schwächer werdend.

b. Mit Wasserstoffhyperoxyd (S. 532)

c. Mit den salzfähigen Basen zu *flusssauren Salzen*. *s. Fluormetalle.*

Fluor und Boron.

A. *Fluorboron.* BF^3.

Fluorborongas, flussboraxsaures Gas, Gas fluorborique.

Darstellung. 1. 1 Th. verglaste Boraxsäure wird mit 2 kieselerdefreiem Flussspath in einem schiefliegenden beschlagenen Flintenlaufe bis zum Weiſsglühen erhitzt. GAY-LUSSAC u. THÉNARD. (*Schema* 107; $3CaF + 7BO^3 = 3(CaO, 2BO^3) + BF^3$). — 2. 1 Th. verglaste Boraxsäure, 2 Flussspath und 12 Vitriolöl werden in einem gläsernen Gefäſse gelinde erhitzt. J. DAVY. — FERRARI (*J. Pharm.* 19, 48) nimmt 1 Th. verglaste Boraxsäure, 1 Flussspath und 20 Vitriolöl. — Bei der Weise 2 bleibt, statt des boraxsauren Kalkes, schwefelsaurer Kalk. — Das nach 2 bereitete Gas hält nach BERZELIUS sehr viel Fluorsiliciumgas beigemengt (von der Kieselerde im Flussspath und im Glasgefäſse herrührend), welches sich durch Zusammenbringen mit krystallisirter Boraxsäure nur unvollkommen entziehen lässt. — Das Gas wird über Quecksilber aufgefangen.

Eigenschaften. Farbloses Gas. Spec. Gewicht (S. 249). — Nicht brennbar, unterhält nicht die Verbrennung, riecht stechend, dem Fluorsiliciumgas ähnlich, höchst erstickend. Röthet stark Lackmustinctur. Verkohlt schnell organische Stoffe. Erzeugt an der Luft, sofern sie Wasser hält, einen äuſserst dicken weiſsen Nebel.

	Berechnung.		BERZELIUS.		Maſs.	Sp.Gw.		Maſs.	Sp.Gw.
B	10,8	16,14	16,24	Borondampf?	1	0,7487	=	½	0,3744
3 F	56,1	83,86	83,76	Fluorgas?	3	3,8892	=	1½	1,9446
BF^3	66,9	100,00	100,00	Fluorborongas	2	4,6379	=	1	2,3190

($BF^6 = 136,20 + 6 . 116,90 = 837,60$. BERZELIUS.)

Zersetzungen. 1. Durch Wasser in Flusssäure und in Boraxsäure, indem 3 At. Wasserstoff des Wassers an 3 Fluor, und 3 Sauerstoff an 1 Boron treten. — 2. Kalium, im Fluorborongase erhitzt, verbrennt (nachdem die schwarze Rinde, welche sich zuerst bildete, geborsten ist, mit röthlicher, BERZELIUS) lebhafter Flamme, absorbirt dem Raume nach beinahe 3mal soviel von diesem Gase, als es aus Wasser Wasserstoffgas entwickelt, und verwandelt sich in eine braune, schmelzbare Masse, welche ein Gemenge aus Fluorkalium und Boron zu sein scheint, und durch Wasser unter Entwicklung von wenig Wasserstoffgas in sich lösendes

Fluorkalium oder flusssaures Kali und zurückbleibendes Boron getrennt wird. Natrium verhält sich auf dieselbe Weise, nur ist die Verbrennung lebhafter und es wird mehr Gas absorbirt. GAY-LUSSAC u. THÉNARD. — Rothglühendes Eisen zeigt keine Einwirkung auf dies Gas. — 3. Gebrannter Kalk absorbirt das Fluorborongas schnell, besonders beim Erwärmen; die erhaltene Masse ist schmelzbar und entwickelt mit Vitriolöl Fluorborongas. J. DAVY (*N. Ed. Phil. J.* 17, 246). [Hierbei entsteht wohl ein Gemenge von Fluorcalcium und boraxsaurem Kalk: $4CaO + BF^3 = 3CaF + CaO, BO^3$].

Verbindungen. a. Mit Ammoniak. — b. Mit Fluormetallen zu *Fluorboron-Fluormetallen.* s. *Fluormetalle.*

B. *Flusssaure Boraxsäure.*

a. *Dreifach-flusssaure Boraxsäure.* $BO^3, 3HF$.

Bildung. Bei der Sättigung von Wasser mit Fluorborongas. Wasser absorbirt bei gewöhnlicher Temperatur nach J. DAVY ungefähr 700 Maafse Fluorborongas; nach GAY-LUSSAC u. THÉNARD ungefähr soviel, wie vom salzsauren Gase. Die Absorption erfolgt rasch und unter beträchtlicher Erhitzung. ($BF^3 + 3HO = BO^3 + 3HF$).

Darstellung. 1. Man leitet das sich entwickelnde Fluorborongas durch eine Schenkelröhre über Quecksilber, welches mit wenig Wasser bedeckt ist. THÉNARD. Befände sich die Schenkelröhre im Wasser, so würde dieses durch die schnelle Verschluckung des Gases zurücksteigen. — 2. Man löst Boraxsäure in wässriger Flusssäure und dampft die Lösung so weit ab, bis die Verbindung als Ganzes zu verdampfen beginnt. BERZELIUS.

Eigenschaften. Das mit 700 Maafsen Gas verbundene Wasser hat nach J. DAVY ein spec. Gewicht von 1,770; es ist farblos, rauchend, ölig; wirkt sehr ätzend und verkohlt organische Stoffe. — Durch Kochen verliert die mit Fluorborongas gesättigte Flüssigkeit ungefähr nur ⅕ desselben als solches; alsdann kocht sie erst weit über 100°, und lässt sich unzersetzt überdestilliren.

Zersetzung. Durch Verdünnen mit Wasser in 4fach-flusssaure Boraxsäure und sich abscheidende Boraxsäure.

Verbindungen. α. Mit Schwefelsäure. — β. Mit flusssauren Metalloxyden zu *flusssauren Bor-Salzen.* s. *Fluormetalle.*

b. *Vierfach flusssaure Boraxsäure.* $BO^3, 4HF$.

1. Kommt Florborongas oder wässrige 3fach-flusssaure Boraxsäure mit einer gröfseren Menge Wasser zusammen, so wird ¼ der Boraxsäure in Freiheit gesetzt, und scheidet

sich theils in gallertartigen Flocken, theils krystallisch ab, und es bleibt 4fach-flusssaure Boraxsäure in der Flüssigkeit ($4(BO^3, 3HF) = 3(BO^3, 4HF) + BO^3$; oder, wenn man annimmt, es werde das 1 At. Boraxsäure durch 3 At. Wasser aus der Verbindung verdrängt: $4(BO^3, 3HF) + 3HO = 3(BO^3, 3HF + HO, HF) + BO^3$; nach letzter Annahme ist die vierfach-flusssaure Boraxsäure eine Verbindung von dreifach-flusssaurer Boraxsäure mit flusssaurem Wasser = $(BO^3, 3HF + HO, HF)$, und sie entspricht dann den flusssauren Borsalzen, in welchen das 1 At. Wasser durch 1 At. Metalloxyd vertreten ist. — 2. Dieselbe Flüssigkeit erhält man durch Auflösen von, in kleinen Mengen hinzugefügter, krystallisirter Boraxsäure in verdünnter wässriger Flusssäure bis zur Sättigung, und Abgiefsen der Auflösung von der überschüssigen Boraxsäure. Berzelius.

Lässt man die Flüssigkeit für sich verdampfen, so entwickelt sich Flusssäure, und es bleibt 3fach-flusssaure Boraxsäure; lässt man sie in Berührung mit Boraxsäure verdampfen, so nimmt die Flusssäure im Verhältniss, als das Wasser abnimmt, wieder Boraxsäure auf, bis ebenfalls Alles in 3fach-flusssaure Boraxsäure verwandelt ist. Berzelius.

Fluor uud Phosphor.

Fluor-Phosphor. — Zuerst von H. Davy durch Destillation von Fluorblei oder Fluorquecksilber erhalten, wobei Phosphormetall blieb. — Man destillirt Fluorblei mit Phosphor. — Farblose, sehr rauchende Flüssigkeit, dem Dreifach-Chlorphosphor entsprechend. Dumas (*Ann. Chim. Phys.* 31, 435).

Fluor und Schwefel.

A. *Fluor-Schwefel.* — Durch Destillation von Fluor-Blei oder -Quecksilber mit Schwefel. H. Davy; Dumas.

B. *Schwefelsaures Fluorboron.* — Vitriolöl von 1,850 spec. Gewicht absorbirt 50 Maafse Fluorborongas; man erhält diese Verbindung auch bei Darstellung des Fluorborons 2. am Ende der Operation als Destillat — Sehr dickflüssiges rauchendes Gemisch, flüchtiger als reines Vitriolöl. — Erzeugt beim Vermischen mit Wasser einen weifsen, sehr dichten Niederschlag. J. Davy.

Fluor und Selen.

Fluor-Selen. — Selendampf über in einer Platinkugel schmelzendes Fluorblei geleitet, liefert Fluorselen, welches sich in der Vorlage zu Krystallen verdichtet. Diese Krystalle lassen sich in starker Hitze unzersetzt verflüchtigen, lösen sich in concentrirter Flusssäure, werden aber durch Wasser sogleich zersetzt. G. J. Knox.

Fernere Verbindungen des Fluors.

Mit den Metallen bildet das Fluor die *Fluormetalle, hypothetisch trocken flusssaure Metalloxyde, Fluorures, Fluates secs.* Sie bilden sich 1. beim Zusammenbringen der Flusssäure mit mehreren Metallen, unter Wasserstoffgasentwicklung; — 2. beim Zusammenbringen der Flusssäure mit den Metalloxyden, wo sich entweder sogleich festes Fluormetall bildet, oder wo das gebildete wässrige Fluormetall oder flusssaure Salz beim Erhitzen in Wasser und festes Fluormetall zersetzt wird; — 3. beim Erhitzen elektronegativer Metalle mit Fluorblei oder Fluorquecksilber; — 4. wenn das zu bildende Fluormetall flüchtig ist, beim Erhitzen von Flussspath mit einem Metalloxyd und Vitriolöl. Das Metalloxyd tritt seinen Sauerstoff an das Calcium ab, welches als schwefelsaurer Kalk zurückbleibt, und das Fluor bildet mit dem Metall des Metalloxyds ein Fluormetall, welches überdestillirt. — Die Fluormetalle sind ohne Metallglanz; eines derselben, das Fluorsilicium, ist gasförmig; meistens sind sie leicht schmelzbar; sie haben am meisten Aehnlichkeit mit den Chlormetallen. — Sie werden nicht durch Glühen für sich, oder mit Kohle zersetzt. An der Luft, in einer Wasserdampf-haltenden Flamme geglüht, verwandeln sich mehrere, wie Fluorcalcium oder Kryolith, indem sie das Fluor in Gestalt von Flusssäure verlieren und Sauerstoff aufnehmen, in Metalloxyde. SMITHSON (*Ann. Phil.* 23, 100). — Chlor zersetzt das Fluor-Kalium, -Natrium, -Quecksilber und -Silber unter Bildung von Chlormetall. H. DAVY. — Die Fluormetalle werden nicht zersetzt durch Glühen mit Phosphorglas, aufser bei Gegenwart von Kieselerde (sofern diese ihren Sauerstoff an das Metall abtritt, während das Silicium mit dem Fluor verbunden entweicht). GAY-LUSSAC u. THÉNARD. Der Dampf der wasserfreien Schwefelsäure, über Fluorcalcium oder andere Fluormetalle geleitet, welche in einem Platinrohr glühen, bewirkt nicht die geringste Zersetzung. Salzsaures Gas entwickelt unter diesen Umständen Flusssäure. KUHLMANN (*Pogg.* 10, 618). — Wasserhaltende Schwefelsäure und Salpetersäure zersetzen die meisten Fluormetalle in schwefel- oder salpeter-saures Metalloxyd und Flusssäure. Vitriolöl löst in der Kälte manche Fluormetalle, wie Flussspath, zu einer zähen Flüssigkeit auf, die erst beim Erwärmen Flusssäure entwickelt. Erwärmt man ein Fluormetall gelinde mit Vitriolöl in einem Platintiegel, der mit einer mit strengflüssigem Aetzgrund überzogenen und radirten Glasplatte bedeckt ist, so zeigen sich nach der Wegnahme des Aetzgrundes die radirten Züge angegriffen, besonders deutlich beim Anhauchen. — Mischt man in Wasser gelöste Fluormetalle mit Schwefelsäure, und lässt das Gemisch auf einer mit Wachs überzogenen radirten Glasplatte eintrocknen, so werden die Züge ebenfalls matt. Beträgt die Menge des Fluormetalls sehr wenig, oder ist es mit Kieselerde verunreinigt, so lasse man das Gemisch mit Schwefelsäure auf einem Uhrglase, welches von Schwefelsäure nicht angegriffen wird, verdunsten, und spüle den Rückstand mit Wasser fort; der Ort, wo das Gemisch lag, ist matt. BERZELIUS.

Gewässerte Fluormetalle, oder *flusssaure Salze*, *Hydrofluor-Salze*, *fluorwasserstoffsaure Salze*, *Hydrofluates*, *Fluorhydrates*. — Man erhält sie 1. durch Auflösen der Fluormetalle in Wasser. Einige Fluormetalle lösen sich leicht (Zinn, Silber), andere wenig (Kalium, Natrium, Eisen), manche sehr wenig (Strontium, Kadmium), viele gar nicht (Baryum, Calcium, Magnium, Cerium, Yttrium). — 2. Durch Auflösen eines Metalloxyds in wässriger Flusssäure. Titanoxyd, Tantaloxyd, Scheelsäure. — 3. Durch Auflösen mancher Metalle in wässriger Flusssäure, unter Wasserstoffgasentwicklung. Zirkonium, Tantal, ungeglühtes Silicium; — oder in einem Gemisch aus Flusssäure und Salpetersäure. Titan, Tantal, geglühtes Silicium. — Das wässrige einfach-flusssaure Ammoniak, Kali und Natron reagirt alkalisch. — Beim Abdampfen und Erkälten der in Wasser gelösten Fluormetalle erhält man selten Krystalle, welche Wasser enthalten, meistens trockne Fluormetalle. Die Lösung der Fluormetalle greift Glas an, in welchem sie abgedampft oder nur aufbewahrt wird. — Die wässrigen Lösungen geben mit Kalksalzen einen Niederschlag von Fluorcalcium in Gestalt einer, wegen ungefähr gleicher Lichtbrechung, kaum bemerklichen, durchsichtigen gallertartigen Masse, welche bei Zusatz von Ammoniak sichtbarer wird, und sich, wofern Kieselerde abwesend ist, nur schwierig in Salz- oder Salpeter-Säure löst, hieraus wieder durch Ammoniak fällbar. Aus Bleizucker fällen die wässrigen Fluormetalle meistens pulvriges Fluorblei. Das salpetersaure Silberoxyd fällen sie nicht.

Flusssaure Fluormetalle. *Saure Fluormetalle* von Berzelius. — Mehrere Fluormetalle vereinigen sich mit 1 At. Flusssäure zu, oft krystallischen, Verbindungen. — Dieselben lösen sich in Wasser zu einer Lackmus röthenden Flüssigkeit, welche auch als eine Lösung von zweifach-flusssaurem Metalloxyd betrachtet werden kann. (KF, HF + HO = KO, 2HF.) Manche nicht in Wasser lösliche Fluormetalle, wie Fluor-Baryum, -Calcium, lösen sich in wässriger Flusssäure, und mehrere schwer in Wasser lösliche lösen sich leichter in wässriger Flusssäure. Berzelius.

Fluor-Boron-Metalle. — Viele Fluormetalle nehmen 1 At. Fluorboron auf. So ist das Fluor-Boron-Kalium = KF, BF^3. — Man erhält diese Verbindungen, in Wasser gelöst: 1. Durch Zusammenbringen von wässriger 3fach-flusssaurer Boraxsäure mit einem Fluormetall. — 2. Durch Auflösen eines Metalloxyds in 4fach-flusssaurer Boraxsäure (KO + BO^3, 4HF = KF + BF^3 + 4HO; oder, wenn man annimmt, in der wässrigen Lösung sei flusssaures Metalloxyd mit dreifach-flusssaurer Boraxsäure verbunden: KO + BO^3, 4HF = (KO, HF + BO^3, 3HF). — 3. Durch Zusammenbringen eines wässrigen flusssauren Fluormetalls mit Boraxsäure; wobei jedoch die Hälfte des Metalls als Oxyd

frei wird. $2(KF,HF) + BO^3 = KF,BF^3 + KO + 2HO$; oder bei der Annahme, im Wasser sei flusssaures Boraxsäure-Kali gelöst: $2(KO,2HF) + BO^3 = (KO,HF + BO^3,3HF) + KO$). Aus diesem Freiwerden von Metalloxyd erklärt sich die zuerst von ZEISE (*Schw.* 32, 306) beobachtete Erscheinung, dass die Lösung von zweifach-flusssaurem Ammoniak, Kali oder Natron, welche sauer reagirt, bei Zusatz von Boraxsäure alkalisch wird. — Durch Abdampfen der auf eine dieser Weisen erhaltenen Lösung bis zum Krystallisiren oder bis zur Trockne erhält man die trocknen Fluorboron-Metalle.

Dieselben gehen in der Glühhitze unter Entwicklung von Fluorborongas in Fluormetalle über. Mit Vitriolöl destillirt, liefern sie aufser Fluorborongas auch tropfbare flusssaure Boraxsaure mit überschüssiger Flusssäure, welche Glas ätzt, und lassen schwefelsaures Metalloxyd. BERZELIUS. — Die meisten Fluorboronmetalle lösen sich im Wasser, entweder als solche oder als flusssaure Boraxsäure-Metalloxyde, worin die Boraxsäure die Stelle der einen Basis vertritt, als Verbindungen von 1 At. einfach-flusssaurem Metalloxyd mit 1 At. dreifach-flusssaurer Boraxsäure. Die Lösungen liefern beim Abdampfen theils Krystalle von trocknem Fluorboron-Metall, theils von gewässertem. BERZELIUS.

Auch Fluorphosphor und Fluorschwefel gehen mit einigen Fluormetallen, wie Fluornatrium, Verbindungen ein. BERZELIUS.

Verbindungen der Fluormetalle untereinander, metallische Fluorsalze. — Die Verbindungen elektronegativer Metalle mit Fluor, wie Zweifach-Fluor-Silicium oder -Platin, Anderhalb-Fluor-Alumium, -Chrom, -Uran oder -Eisen u. s. w., vereinigen sich mit elektropositiven Fluormetallen (Kalium, Natrium u. s. w.) meistens nach gleicher Atomzahl. — Man erhält die metallischen Fluorsalze theils durch unmittelbares Zusammenbringen der beiden in Wasser gelösten Fluormetalle, theils durch Zusammenbringen eines gelösten elektropositivern flusssauren Fluormetalls, z. B. eines zweifach-flusssauren Alkali's, mit einem elektronegativen Metalloxyd. — Die meisten metallischen Fluorsalze lösen sich schwieriger in Wasser, als die in ihnen enthaltenen einfachen Fluormetalle. BERZELIUS. In der wässrigen Lösung lässt sich die Gegenwart eines flusssauren Doppelsalzes annehmen ($NaF,SiF^2 + 3HO = NaO,HF + SiO^2,2HF$).

Auch bei der Flusssäure lässt sich die ältere Ansicht, entsprechend der bei der Salzsäure angegebenen, durchführen, nach welcher nämlich die Flusssäure als eine Verbindung von Wasser mit einer nicht in reiner Gestalt darstellbaren Säure angesehen wird, welche wieder aus einem unbekannten Radical, dem *Fluorium* oder *Fluoricum*, und aus Sauerstoff besteht. Man kann entweder das Atomgewicht des Fluoriums = 2,7 setzen; 1 At. Fluorium bildet mit 1 At. Sauerstoff 1 At. (= 10,7) hypothetisch trockne Flusssäure; diese bildet mit 1 At. Wasser 1 At. (= 19,6) Flusssäure in dem (S. 774) beschriebenen Zustande, und das nach der chloristischen Ansicht hypothetisch angenommene Fluor wäre

als eine Verbindung von 1 At. Fluorium mit 2 At. Sauerstoff (= 18,7) zu betrachten. Oder man kann, wie dieses Berzelius früherhin that, dem Fluorium ein doppelt so grofses Atomgewicht (= 5,4) beilegen; alsdann bildet es mit 2 At. Sauerstoff 1 At. (= 21,4) hypothetisch trockne Flusssäure, welche mit 2 At. Wasser 1 At. (= 39,4) Flusssäure (S. 774) hervorbringt. Das Fluorborongas ist eine Verbindung der hypoth. wasserfreien Flusssäure mit Boraxsäure, und die Fluormetalle, namentlich das Fluorsiliciumgas und der Flussspath, sind Verbindungen der hypoth. wasserfreien Flusssäure mit Metalloxyden. Die Gründe, warum die trocken flusssauren Metalloxyde nicht durch trockne Säuren, mit Ausnahme der Boraxsäure, welche fähig ist, der trocknen Flusssäure als Substrat zu dienen, zersetzt werden, so wie alle übrige Erklärungen fallen mit dem beim Chlor Gesagten zusammen.

ZWÖLFTES CAPITEL.

STICKSTOFF.

Verbindungen des Stickstoffs mit dem Sauerstoff:

Lavoisier. *Crell Neueste Entdeck.* 2, 125.
Cavendish. *Crell Ann.* 1786, 1, 99.
Deiman, Troostwyk, Lauwerenburgh u. Vrolik. Salpetrige Säure. *Scher. J.* 7, 243.
H. Davy. *Chemical and philosophical researches chiefly concerning nitrous oxide.* *London* 1800.
Berzelius. *Gilb.* 40, 162. — *Gilb.* 46, 131.
Gay-Lussac. *Ann. Chim. Phys.* 1, 394; auch *Gilb.* 58, 29; Ausz. *Schw.* 17, 236.
Dulong. *Ann. Chim. Phys.* 2, 317; auch *Schw.* 18, 177; auch *Gilb.* 58, 53.
Dalton. *Ann. Phil.* 9, 186. — *Ann. Phil.* 10, 38 u. 83; auch *Gilb.* 58, 79.
W. Henry über Stickoxydul, Salpetersäure und Ammoniak. *Manchester Mem. new Ser.* vol. 4; auch *Ann. Phil.* 24, 299 u. 344; auch *Kastn. Arch.* 3, 223.
Pleischl. *Stickoxydul. Schw.* 38, 461.
Hess. *Salpetrige Säure. Pogg.* 12, 257.
Peligot. *Stickoxyd. Ann. Chim. Phys.* 54, 17; auch *J. Pharm.* 19, 644; auch *Schw.* 69, 341; auch *Ann. Pharm.* 9, 259. — *Salpetrige* und *Untersalpetersäure. Ann. Chim. Phys.* 77, 58 u. 87; letzteres auch *J. pr. Chem.* 23, 124 u. 504; auch *Ann. Pharm.* 39, 327.
Fritzsche. *Salpetrige* und *Untersalpetersäure. J. pr. Chem.* 19, 179; 22, 14.
Kuhlmann. *Ann. Pharm.* 29, 272; 39, 319.
Millon. *Salpetersäure. J. Pharm.* 29, 179; Ausz. *Compt. rend.* 14, 904.
Schwefligsaures Stickoxyd: H. Davy. *Researches* 317. — Pelouze. *Ann. Chim. Phys.* 60, 151; auch *Pogg.* 39, 181; auch *Ann. Pharm.* 18, 240; auch *J. pr. Chem.* 11, 92.
Schwefelsaures Stickoxyd: Clement u. Desormes. *Ann. Chim.* 59, 329; auch *N. Gehl.* 4, 457. — Dalton. Dessen *N. System* 2, 200. — H.

Davy. Dessen *Elemente* 1, 249. — Döbereiner. *Schw.* 8, 239. — Berzelius. *Gilb.* 50, 388. — Gay-Lussac. *Ann. Chim. Phys.* 1, 394. — W. Henry. *Ann. Phil.* 27, 368; auch *J. Pharm.* 13, 113; auch *Kastn. Arch.* 8, 463; Ausz. *Pogg.* 7, 135 — Gaultier de Claubry. *Ann. Chim. Phys.* 45, 284; auch *Schw.* 63, 284; auch *Pogg.* 20, 467. — Dana. *Phil. Mag. J.* 3, 115. — Bussy. *J. Pharm.* 16, 491; auch *N. Tr.* 23, 2, 118; Ausz. *Pogg.* 20, 174. — Thomson. *J. Pharm.* 22, 655. — De la Prevostaye. *Ann. Chim Phys.* 73, 362; auch *J. pr. Chem.* 21, 401; auch *N. Br. Arch.* 24, 163. — H. Rose. *Pogg.* 47, 605. — A. Rose. *Pogg.* 50, 161.

Luft:

Lavoisier. *Crell Ann.* 1788, 2, 426. — Berthollet. *Scher. J.* 1, 518. — v. Humboldt. *Scher. J.* 5, 88 u. 146. — De Marty. *Scher. J.* 8, 57; Ausz. *Gilb.* 19, 389. — De Marty. *N. Gehl.* 4, 146; auch *Gilb.* 28, 422. — Humboldt u. Gay-Lussac. *A. Gehl.* 5, 45; auch *Gilb.* 20, 38. — Dalton. *Gilb.* 27, 369. — *Phil. Mag. J.* 12, 397. — Hildebrandt. *Schw.* 14, 265. — Saussure. *Ann. Chim. Phys.* 2, 199; auch *Gilb.* 54, 217. — *Ann. Chim. Phys.* 3, 170; — *Bibl. univ.* 44, 23 u. 138; auch *Pogg.* 19, 391; auch *Schw.* 60, 17 u. 129. — *Bibl. univ.* 56, 130; auch *J. pr. Chem.* 3, 136. — *N. Bibl. univ.* 2, 170; auch *Pogg.* 38, 171; auch *Ann. Pharm.* 19, 51. — Brunner. *Pogg.* 20, 274; 24, 569; 31, 1. — *Ann. Chim. Phys.* 78, 305. — Boussingault. *Ann. Chim. Phys.* 57, 148; auch *Pogg.* 36, 456; auch *J. pr. Chem.* 3, 151. — Dumas u. Boussingault. *Compt. rend.* 12, 1005; auch *Ann. Chim. Phys.* 78, 257; Ausz. *Pogg.* 53, 391. — Dumas. *Compt. rend.* 14, 379. — Leblanc. *Compt. rend.* 14, 862; auch *N. Ann. Ch. Phys.* 5, 223.

Ammoniak:

C. L. Berthollet. *Crell Ann.* 1791, 2, 169.

Am. Berthollet. *N. Gehl.* 7, 184; auch *Gilb.* 30, 378.

Thénard. *Schw.* 7, 299; auch *Gilb.* 46, 267.

H. Davy. *N. Gehl.* 7, 632; auch *Gilb.* 31, 161. — *Schw.* 1, 302 u. 324; 3, 334; auch *Gilb.* 35, 151; 36, 180; 37, 35. — *N. Gehl.* 9, 507; auch *Gilb.* 33, 246. — *Schw.* 4, 209; auch *Gilb.* 37, 155.

W. Henry. *Phil. Transact.* 1809, 2, 429; auch *Gilb.* 36, 291.

Berzelius. *Gilb.* 36, 198; 37, 210; 38, 176; 46, 131.

Bischof. *Schw.* 42, 257; 45, 204.

Faraday. *Quart. J. of Sc.* 19, 16; auch *Pogg.* 3, 455; auch *Schw.* 44, 341; auch *Kastn. Arch.* 5, 442; auch *N. Tr.* 11, 1, 64.

Bineau. *Ann. Chim. Phys.* 67, 325; 75, 251; auch *J. pr. Chem.* 15, 257; 19, 6.

Kane. *Ammoniak- und Amid-Verbindungen: Pogg.* 42, 367. — Ferner: *Ann. Chim. Phys.* 72, 225 u. 337. — Ausz. *J. pr. Chem.* 15, 276. — Ferner: *Phil. Mag. J.* 17, 120.

J. Davy. Kohlensaures Ammoniak. *N. Ed. Phil. J.* 16, 245.

H. Rose. Kohlensaures Ammoniak. *Pogg.* 46, 352.

H. Rose. Trocken schwefligsaures Ammon. *Pogg.* 33, 235; 42, 415.

H. Rose. Trocken schwefelsaures Ammon. *Pogg.* 32, 81; 47, 471; 49, 183.

Chlorphosphor-Ammoniak: H. Davy. *Gilb.* 39, 6. — H. Rose. *Pogg.* 24, 308; 28, 530. — Wöhler u. Liebig. *Ann. Pharm.* 11, 139.

Chlorschwefelammoniak: Dumas. *Ann. Chim. Phys* 49, 206. — Gregory *J. Pharm.* 21, 315; 22, 301. — H. Rose. *Pogg.* 24, 307; 52, 60. — Soubeiran. *Ann. Chim. Phys.* 67, 71; auch *J. Pharm.* 24, 49. — Bineau. *Ann. Chim. Phys.* 70, 267. — Martens. *J. Chim. med.* 13, 430.

Verbindungen des Ammoniaks mit Iod-, Brom- und Chlor-Metallen: Faraday. *Quart. J. of Sc.* 5, 74. — H. Rose. *Pogg.* 20, 154; 52, 57. — Persoz. *Ann. Chim. Phys.* 44, 315; auch *N. Tr.* 23, 3, 105. — Rammelsberg. *Pogg.* 58, 151; 55, 237.

Verbindungen des Ammoniaks mit trocknen Sauerstoffsalzen: H. Rose. *Pogg.* 20, 147.
Phosphorstickstoff. H. Rose. *Pogg.* 28, 529. — Wöhler u. Liebig. *Ann. Pharm.* 11, 139.
Schwefelstickstoff. Gregory. *J. Pharm.* 21, 315. — Soubeiran. *Ann. Chim. Phys.* 67, 71; auch *J. Pharm.* 24, 71; auch *Ann. Pharm.* 28, 59; auch *J. pr. Chem.* 13, 449.
Iodstickstoff. Serullas. *Ann. Chim. Phys.* 42, 200; auch *Schw.* 58, 228; auch *Pogg.* 17, 304. — Millon. *Ann. Chim. Phys.* 69, 78; auch *J. pr. Chem.* 17, 1. — Marchand. *J. pr. Chem.* 19, 1.
Bromstickstoff. Millon. *Ann. Chim. Phys.* 69, 75.
Chlorstickstoff. Dulong. *Schw.* 8, 302; auch *Gilb.* 47, 43. — Porret, Wilson u. R. Kirk. *Gilb.* 47, 56 u. 69. — H. Davy. *Phil. Transact.* 1813, 1 u. 242; Ausz. *Gilb.* 47, 51. — Serullas. *Ann. Chim. Phys.* 69, 75; auch *Schw.* 58, 224; auch *Pogg.* 17, 304 — Millon. *Ann. Chim. Phys.* 69, 75.
Stickstoffmetalle: Thénard. *Ann. Chim.* 85, 61; Ausz. *Gilb.* 46, 267. — Savart. *Ann. Chim. Phys.* 37, 326; auch *Pogg.* 13, 172; auch *N. Tr.* 18, 1, 295. — Despretz. *Ann. Chim. Phys.* 42, 122; auch *Schw.* 58, 218; auch *Pogg.* 17, 296; auch *N. Tr.* 21, 1, 138. — Pfaff. *Pogg.* 42, 164. — Grove. *Phil. Mag J.* 18, 548; 19, 97; auch *Pogg.* 53, 363; 54, 107. — Schrötter. *Ann. Pharm.* 37, 128. — Plantamour. *N. Bibl. univ.* 32, 339; auch *Ann. Pharm.* 40, 115; auch *J. pr. Chem.* 24, 220.

Salpeterstoff, Azote, Nitrogène, Alcaligène, Septone, Azotum, Nitrogenium. — *Stickgas, Stickstoffgas, Salpeterstoffgas, Stickluft, phlogistisirte, verdorbene Luft, Gas azote, Mofette atmosphérique, Air vicié.*

Geschichte. Man wusste schon lange, dass durch den Verbrennungs- und Athmungs-Process die Luft verdorben und zur weiteren Unterhaltung dieser Processe unfähig wird. Diese Erscheinung erklärte man, so lange man die Luft für eine einfache Substanz hielt, aus dem Uebertritt des Phlogistons in dieselbe. Rutherford zeigte 1772, dass die Luft durch den Athmungsprocess keineswegs blofs in Kohlensäure verwandelt werde, sondern dass zugleich eine eigenthümliche unathembare Luftart übrig bleibe. Noch vor 1777 trennte Scheele das Sauerstoffgas der Luft von ihrem Stickgas, und er erkannte ungefähr gleichzeitig mit Lavoisier, dass die Luft aus diesen 2 Gasen gemengt sei.

Aus den schon lange bekannten salpetersauren Salzen, besonders dem Salpeter, scheinen zuerst die Araber, dann die Alchemisten die wässrige *Salpetersäure* (besonders mittelst Erhitzens des Salpeters mit Thon, bis diesen Glauber durch Schwefelsäure ersetzte) erhalten zu haben. Priestley bemerkte zwar schon, dass ein Gemenge von Sauerstoffgas und Stickgas durch Elektrisiren abnehme und Säure erzeuge; Cavendish zeigte jedoch zuerst 1785, dass sich beide Gasarten vollständig zu Salpetersäure vereinigen. — Auf die *Untersalpetersäure* machte Scheele zuerst 1774 aufmerksam; sie wurde später besonders von Priestley, Berthollet, Davy, Thomson, Dalton, Berzelius, Gay-Lussac und Dulong untersucht, welche letztere 3 Chemiker von dieser Säure noch die bis dahin damit verwechselte *salpetrige Säure* unterschieden. — Das *Salpetergas* wurde zuerst von Hales erhalten, dann vorzüglich von Priestley, Fontana, Humboldt, Davy, Dalton, Gay-Lussac u. A. untersucht. — Priestley entdeckte 1776 das *Stickoxydulgas;* dasselbe untersuchte 1785 Berthollet, 1793 die holländischen Chemisten, die seine Zusammensetzung erforschten, 1800 H. Davy, 1823 W. Henry und Pleischl.

Die Bereitung des *salzsauren Ammoniaks* kannten schon die alten Aegyptier; das sich sowohl hieraus durch Erhitzen mit kohlensaurem

Kalk, als aus erhitzten thierischen Theilen entwickelnde *kohlensaure Ammoniak* scheint schon den Arabern bekannt gewesen zu sein. Die Alchemisten kannten das *wässrige Ammoniak*. PRIESTLEY entdeckte das *Ammoniakgas* und beobachtete seine Zersetzungen durch Elektrisiren und durch Metalloxyde; SCHEELE erkannte seine Zusammensetzung aus Stickstoff und Phlogiston, unter welchem man Wasserstoff zu verstehen hat, wie nachher C. L. BERTHOLLET zeigte, der, nebst AM. BERTHOLLET und W. HENRY, vorzüglich das Verhältniss der Bestandtheile ausmittelte. — Die Verbindung des Ammoniaks mit Phosphor wurde 1800 von BÖCKMANN und A. VOGEL untersucht; die mit Phosgen und mit Chlorboron von J. DAVY; die mit Chlorphosphor von H. DAVY und H. ROSE; die mit Chlorschwefel von THOMSON, DUMAS, GREGORY, SOUBEIRAN, BINEAU; die mit Sauerstoffchlorschwefelkohlenstoff von BERZELIUS; die mit Chlormetallen von FARADAY, PERSOZ und H. ROSE, und die mit trocknen Sauerstoffsalzen von H. ROSE.

Den *Phosphorstickstoff* entdeckte und untersuchte 1833 H. ROSE; den *Schwefelstickstoff* 1835 GREGORY und 1838 bestimmter SOUBEIRAN; den *Iodstickstoff* 1811 COURTOIS; den *Bromstickstoff* 1838 MILLON; den *Chlorstickstoff* 1812 DULONG, mit Verlust eines Auges. Die Existenz von *Stickstoffmetallen* thaten vorzüglich SAVART, DESPRETZ, PFAFF, SCHRÖTTER und PLANTAMOUR dar.

Vorkommen. Als Stickgas, dem Volum nach 0,79 der Luft ausmachend; auch in den Schwimmblasen der Fische und andern Höhlen der Thiere und Pflanzen; — in salpetersauren und Ammoniak-Salzen; — in sehr vielen organischen Verbindungen, besonders thierischen.

Darstellung. 1. Man entzieht der Luft das Sauerstoffgas durch rasch oder langsam verbrennenden Phosphor, durch feuchte oder gelöste Schwefel-Alkalimetalle, durch ein feuchtes Gemeng aus Eisenfeile und Schwefel, durch anhaltendes Schütteln mit flüssigem Bleiamalgam, durch feuchte Kohle, durch überschüssiges Salpetergas, dessen Rest man dann durch Schütteln mit Eisenvitriollösung entfernt, oder durch ähnliche Materien, die mit dem Sauerstoff eine nicht gasförmige Verbindung eingehen, — und hierauf das kohlensaure Gas durch ein Alkali. — DUMAS u. BOUSSINGAULT (*Compt. rend.* 12, 1005) leiten die durch Kali von der Kohlensäure und durch Vitriolöl vom Wasserdampf befreite Luft durch glühendes, fein vertheiltes Kupfer, wie es durch Reduction des Kupferoxyds mittelst Wasserstoffgas erhalten wird. BRUNNER (*Pogg.* 27, 4) leitet die mit Chlorcalcium gut getrocknete Luft durch glühendes, fein vertheiltes Eisen (aus Eisenoxyd durch Wasserstoffgas reducirt); hier kann eine Spur Feuchtigkeit Verunreinigung mit Wasserstoffgas bewirken. — 2. Man zersetzt Ammoniak durch Chlor (*Schema* 22). Entweder leitet man Chlorgas in wässriges Ammoniak; oder man bringt Salmiak in Stücken in wässrigen Chlorkalk. — 3. Man zersetzt Ammoniak durch eine Sauerstoffverbindung des Stickstoffs. PELOUZE (*Ann. Chim. Phys.* 77, 49) sättigt Vitriolöl mit Stickoxydgas, bringt hierein schwefelsaures Ammoniak und erhitzt bis auf 160°; man erhält sehr reines Stickgas. — EMMET (*Sill. am. J.* 18, 259; auch *Ann. Pharm.* 18, 168) erhitzt in einer Retorte salpetersaures Ammoniak bis zum Schmelzen, und senkt durch den Tubulus an einem Drathe ein Zinkstück so weit in das geschmolzene Salz, dass sich das Stickgas in angemessener Menge entwickelt; bei völligem Eintauchen würde die Entwicklung zu heftig erfolgen. — 4. Man erhitzt thierische Theile, wie Muskelfleisch, mit schwacher Salpetersäure bis zu 30° und

entzieht dem entwickelten Stickgas das beigemengte Stickoxydgas durch Schütteln mit Eisenvitriollösung.

Eigenschaften. Farbloses Gas. Spec. Gewicht und lichtbrechende Kraft (S. 249 u. 90). — Nicht brennbar, das Verbrennen anderer Körper nicht unterhaltend; — geschmack- und geruchlos, ohne Wirkung auf Pflanzenfarben; lässt sich einige Zeit einathmen, ohne jedoch zur Respiration dienlich zu sein; nur negativ schädlich.

Verbindungen. Der Stickstoff zeigt nur wenige und sehr schwache Affinitäten sowohl gegen sehr elektropositive Körper, wie Wasserstoff, als gegen sehr elektronegative, wie Sauerstoff und Chlor. Dagegen hat er von allen wägbaren Stoffen vielleicht die gröfste Affinität gegen die Wärme, mit der er ein Gas zu bilden strebt. Manche seiner Verbindungen werden daher schon durch eine geringe Veranlassung äufserst plötzlich aufgehoben, wobei der Stickstoff in Gasgestalt entweicht, und oft die heftigsten Detonationen hervorbringt.

Atomgewicht des Stickstoffs nach BERZELIUS = 7,09 (oder 14,18), nach DUMAS (*Compt. rend.* 14, 546) = 7 (oder 14).

Stickstoff und Wasser.

Das Wasser absorbirt nach TH. SAUSSURE bei 18° $^1/_{24}$, nach DALTON $^1/_{64}$ Maafs Stickgas.

Stickstoff und Sauerstoff.

Die Verbindung erfolgt nur sehr schwierig, unter besondern Umständen, und ohne bemerkbare Licht- und Wärme-Entwicklung.

A. *Stickoxydul.* NO.

Stickstoffoxydul, Protoxyde d'azote, Oxyde nitreux, oxydirtes Stickgas, oxydulirtes Salpeterstoffgas, dephlogistisirtes Salpetergas, Wonnegas, Gas oxyde d'azote, Gas protoxyde d'azote.

Bildung. Nie beim Zusammenbringen des Stickstoffs und Sauerstoffs, sondern bei der Zersetzung der höhern Oxydationsstufen des Stickstoffs, z. B. beim Zusammenbringen des Salpetergases mit Hydrothionsäure, trockner und feuchter Schwefelleber, feuchter Eisen- oder Zink-Feile, gewässertem Einfach-Schwefeleisen (oder Hydrothion-Eisenoxydul), wässrigen schwefligsauren Salzen, oder salzsaurem Zinnoxydul; beim Erhitzen des salpetersauren Ammoniaks (*Schema* 72), und beim Auflösen des Zinks, Zinns oder Eisens in verdünnter Salpetersäure (*Schema* 25). Auch das Kupfer gibt mit Salpetersäure von 1,217 spec. Gewicht, wenn die Temperatur bei — 10° erhalten wird, Stickoxydulgas mit wenig Stickoxydgas. MILLON.

Darstellung. 1. *Als Gas:* a. Salzsäurefreies, neutrales salpetersaures Ammoniak wird in einer gläsernen Retorte (*App.* 34) zwischen 170 und 260° erhitzt. — 1 Pfund salpetersaures Ammoniak gibt 4 Cubikfufs Gas. Bei zu starker Erhitzung des Salzes kann heftige Explosion erfolgen. Bei zu starker Hitze geht auch Salpetergas über, welches man durch wässrigen Eisenvitriol wegschafft. Hielt das salpetersaure Ammoniak salzsaures, so geht auch Chlorgas über, welches durch wässriges Kali entfernt wird. GROUVELLE's Methode (*Ann. Chim. Phys.* 17, 351; auch *Schw.* 33, 236), statt des salpetersauren Ammoniaks ein Gemenge von 3 salpetersaurem Kali und 1 salzsaurem Ammoniak zu erhitzen, gibt ein Gemenge von Chlorgas, Stickgas und Salpetergas, welches nach PLEISCHL wenig, nach SOUBEIRAN (*J. Pharm.* 13, 321; auch *Pogg.* 13, 282) gar kein Stickoxydulgas enthält.

b. Man löst Zink in sehr verdünnter Salpetersäure auf. — Nach GROTTHUSS (*Schw.* 32, 271) und nach PLEISCHL erhält man auf diesem Wege ein ganz reines Gas; nach Letzterem wirkt am besten ein Gemisch von 1 Th. Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. mit gleichviel oder mehr Wasser; bei stärkerer Säure erfolgt die Auflösung unter stärkerer Erhitzung, und das Stickoxydulgas ist mit Stickoxydgas verunreinigt.

Das Gas wird über Wasser, oder Salzwasser, welches weniger verschluckt, oder Quecksilber aufgefangen.

2. *Als tropfbare Flüssigkeit:* Man erhitzt scharf getrocknetes salpetersaures Ammoniak, welches sich in dem einen Schenkel einer gebogenen zugeschmolzenen Glasröhre befindet, bis Alles in den erkälteten Schenkel übergegangen ist, erhitzt dann diesen, und destillirt so noch 2 — 3mal, bis das meiste Salz zersetzt ist. Im erkälteten Ende verdichten sich 2 Schichten, unten Wasser, welches salpetrige Säure und Stickoxydul gelöst enthält, oben tropfbares Stickoxydul. Wegen der leicht eintretenden heftigen Zerschmetterung des Apparates ist die gröfste Vorsicht nöthig. FARADAY. Der Versuch gelang NIEMANN (*Br. Arch.* 36, 177) nicht. Erhitzt man, bis das Manometer einen Druck von 75 Atmosphären anzeigt, so geht blofs Wasser über; bei einer über den Schmelzpunct des Blei's gehenden Hitze nimmt der Druck auf 90 Atmosphären zu, oder es geht blofs Wasser über, und das meiste salpetersaure Ammoniak, welches unter diesem stärkeren Druck durch Hitze minder leicht zersetzbar ist, bleibt im erhitzten Schenkel; bei noch stärkerem Erhitzen erfolgt Explosion.

Eigenschaften. Als tropfbare Flüssigkeit wasserhell, sehr dünnflüssig; selbst bei —23,3° nicht gefrierend; bricht das Licht schwächer, als alle übrige untersuchte Liquida. FARADAY. — Als Gas farblos. Spannung, spec. Gewicht und lichtbrechende Kraft des Gases (S. 232, 249 u. 90). — Das Gas zeigt einen schwachen angenehmen Geruch, einen süfsen angenehmen Geschmack, lässt sich höchstens 4 Minuten lang einathmen, wobei es auffallende, meistens berauschende Wirkungen hervorbringt. Bei WEDGWOOD, H. DAVY u. A. erregte es angenehme, bis zur gröfsten Fröhlichkeit und Trunkenheit und endlich bis zur Bewusstlosigkeit steigende Gefühle, auf welche Erschöpfung folgte; — bei THÉNARD Blässe und Schwäche bis zur Ohnmacht; — bei VAUQUELIN sehr unangenehme Erstickungszufälle; — bei PROUST Verwirrung des Gesichts, Doppeltsehen, Angst, Ohnmacht und unangenehme

Gefühle; — bei CARDONE (*J. Chim. med.* 2, 132) heftigen Schmerz in der Schläfe, 1 Stunde anhaltend, getrübtes Gesicht mit Doppeltsehen, undeutliches Gehör, in Zwischenräumen bis zur Taubheit zunehmend, starken Schweifs über den ganzen Körper, erst seifenartigen Geschmack, später süfslichen, zuletzt säuerlichen, mit Trockenheit im Schlunde, grofse Neigung zu sprechen und zu lachen, und zuletzt Melancholie und Schläfrigkeit, womit die Wirkung aufhörte, -- und bei einer Person erregte es sogar Raserei, die sich erst nach einigen Tagen nach starken Veitstanz-ähnlichen Bewegungen verlor (*Schw.* 36, 244). Thiere verfallen in diesem Gase nach einiger Zeit in Rastlosigkeit und sterben bei längerem Verweilen. — Das Gas ist nicht brennbar; ein Licht brennt darin lebhafter, als in der Luft; ein glimmender Span entflammt sich darin. Es gibt mit Salpetergas keine rothe Dämpfe, und erleidet durch dasselbe keine Volumverminderung. Es wirkt nicht auf die Pflanzenfarben ein.

	Berechnung.		H. DAVY.	DEIMAN.		Mfs.	Sp.Gw.
N	14	63,6	63,3	62,5	Stickgas	1	0,9706
O	8	36,4	36,7	37,5	Sauerstoffgas	½	0,5546
NO	22	100,0	100,0	100,0	Stickoxydulgas	1	1,5252

($N^2O = 2 . 88,52 + 100 = 277,04$. BERZELIUS.)

Zersetzungen. 1. Bei anhaltendem Elektrisiren, oder beim Hindurchleiten durch eine glühende Porcellanröhre zerfällt das Stickoxydulgas unter einer, ungefähr 0,1 betragenden, Verminderung seines Volums und Erzeugung von etwas Untersalpeter-Säure in ein Gemenge von Sauerstoff- und Stick-Gas. PRIESTLEY.

2. Mit 1 Maafs Wasserstoffgas gemengt und durch den elektrischen Funken entzündet, oder durch eine glühende Röhre geleitet, verpufft 1 Maafs dieses Gases zu Wasser und zu 1 M. Stickgas; bei weniger Wasserstoff erzeugt sich etwas Salpetersäure. PRIESTLEY, H. DAVY, W. HENRY. Platinschwamm erglüht im Gasgemenge, und verwandelt es in Wasser und Stickgas. DÖBEREINER, DULONG u. THÉNARD. Bei überschüssigem Wasserstoffgas entsteht Ammoniak. KUHLMANN. s. *Ammoniak.* Auch verpufft durch den elektrischen Funken oder durch Glühhitze das Stickoxydulgas mit Ammoniakgas, Kohlen-, Phosphor- oder Schwefel-Wasserstoffgas zu Stickgas, zu Wasser und zu Kohlen-, Phosphor- oder schwefliger Säure. Leicht entzündliches Phosphorwasserstoffgas verpufft mit dem Stickoxydulgas schon bei gewöhnlicher Temperatur, THÉNARD; es verpufft erst beim Aussetzen des Gemenges an die Luft, welche die Entzündung des Phosphorwasserstoffgases veranlasst, BERZELIUS, oder durch den elektrischen Funken, und zwar bildet 1 Maafs Phosphorwasserstoffgas mit 3 Maafs Stickoxydulgas Wasser, Phosphorsäure und 3 Maafs Stickgas. THOMSON. Das Gemeng verpufft durch den elektrischen Funken mit grofser Heftigkeit, und dabei zersetzen sich, wenn das Stickoxydul im Ueberschuss vorhanden ist, 4 Maafs Phosphorwasserstoffgas mit 21 M. Stickoxydulgas, indem an den Wasserstoff 3, an den Phosphor 7,5 M. Sauerstoffgas treten. DUMAS. Nimmt man mit H. ROSE an, dass 4 Maafs Phosphorwasserstoffgas 1 M. Phosphordampf und 6 M. Wasserstoffgas halten, so kommen 5 M. Sauerstoffgas auf den Phosphor und 3 auf den

Wasserstoff, also müssten 4 Maafs Phosphorwasserstoffgas 8 Maafs Sauerstoffgas von 16 Maafs Stickoxydulgas aufnehmen. — 3. Ein Gemenge von 1 Maafs Kohlenoxydgas mit etwas mehr als 1 M. Stickoxydulgas verpufft durch den elektrischen Funken zu 1 M. kohlensaurem, etwas mehr als 1 Maafs Stick- und ein wenig Sauerstoff-Gas, sofern das überschüssige Stickoxydulgas durch die Hitze in seine gasigen Bestandtheile zerfällt. W. Henry.

4. Glühende Kohle verbrennt in diesem Gase lebhafter, als in der gemeinen Luft, 1 Maafs desselben in 1 Maafs Stickgas und ½ M. kohlensaures Gas verwandelnd. H. Davy. — Erhitztes Boron verbrennt darin zu Boraxsäure, das Stickgas abscheidend. — Phosphor kann in diesem Gase verdampft und selbst mit einem rothglühenden Eisen berührt werden, ohne sich zu entzünden; wird er jedoch mit einem weifsglühenden Eisen berührt, oder, in der Luft entzündet, in das Gas gebracht, so verbrennt er darin beinahe so lebhaft, jedoch kürzer, als in Sauerstoffgas, zu Phosphorsäure, unter Abscheidung des Stickgases und Bildung von wenig Untersalpetersäure. H. Davy. — In der Luft zum schwachen Brennen gebrachter Schwefel verlischt im Stickoxydulgas; lebhaft brennender fährt darin mit rosenrother Flamme zu brennen fort, sich in schweflige Säure verwandelnd. Davy. — Hierbei lassen Boron, Phosphor und Schwefel aus 1 Maafs Stickoxydulgas 1 Maafs Stickgas übrig.

5. Kalium und Natrium, im Stickoxydulgase gelinde erhitzt, verbrennen anfangs unter heftiger Feuerentwicklung zu Hyperoxyd, welches sich bei weiterem Erhitzen unter Zerstörung des Gases in salpetrigsaures Salz verwandelt, während Stickgas und Salpetergas übrig bleibt. Gay-Lussac u. Thénard. — 6. Eine stark erhitzte Stahlfeder verbrennt in diesem Gase beinahe so lebhaft, wie im Sauerstoffgas, Priestley; dessgleichen oxydiren sich durch dasselbe glühendes Mangan, Zink und Zinn, Stickgas von unverändertem Volum abscheidend. H. Davy.

Rauchende Salpetersäure bewirkt nach Deiman u. s. f. (*Scher. J.* 7, 260) eine noch nicht erklärte Verminderung seines Volums. — Unterchlorigsaures Gas wirkt in der Kälte nicht ein. Balard. — Eisenoxydulsalze, Zinnoxydulsalze, hydrothionsaure und schwefligsaure Salze, und Salpetergas entziehen diesem Gase keinen Sauerstoff.

Verbindungen. a. 1 Maafs Wasser absorbirt bei gewöhnlicher Temperatur nach W. Henry 0,78 bis 0,86, nach Dalton 0,80, nach Th. Saussure 0,76, nach H. Davy 0,54, nach Pleischl bei 18° 0,708 Maafse dieses Gases, und nimmt dadurch einen süfslichen Geschmack an. In der Siedhitze entwickelt sich dasselbe unverändert. Priestley.

Wird nicht von in Wasser gelösten Eisenoxydulsalzen absorbirt.

b. Es wird absorbirt von Weingeist, Aether und flüchtigen und fetten Oelen.

B. *Stickoxyd.* NO^2.

Stickstoffoxyd, Oxyde nitrique, Oxyde d'azote, Deutoxyde d'azote, Bioxyde d'azote, — Stickoxydgas, Stickstoffoxydgas, Salpetergas, oxydirtes Salpeterstoffgas, nitrose Luft, Gas nitreux, Gas deutoxyde d'azote, Gas nitrosum.

Bildung. 1. Wenn man Ammoniakgas über, in einem Flintenlaufe glühenden, Braunstein, oder calcinirten Eisenvitriol leitet. MILNER (*Crell Ann.* 1795, 1, 554). — 2. Wenn man salpetrige, Untersalpeter- oder Salpeter-Säure unter der Glühhitze mit Kohle, Phosphor, Schwefel, organischen Körpern und sehr vielen Metallen zusammenbringt.

Darstellung. Durch Auflösen des Kupfers (*Schema* 24), Wismuths, Blei's, Silbers oder Quecksilbers in Salpetersäure von 1,2 bis 1,3 spec. Gew. — Je verdünnter die Säure und bei je niedrigerer Temperatur sie einwirkt, desto weniger ist das Gas mit Stickgas verunreinigt. Kupfer gibt mit verdünnter Säure, wenn man der Wärmeentwicklung durch Abkühlen entgegenwirkt, das reinste Gas, völlig von Eisenvitriollösung verschluckbar. MILLON (*Compt rend.* 14, 908). — Das Gas wird über Wasser aufgefangen.

Schmelzt man concentrirte Salpetersäure mit Kupfer in eine gebogene Röhre ein, so bildet sich, wenn der Druck auf 20 Atmosphären gestiegen ist, über der Kupferlösung eine schwarzgrüne Schicht, von ungefähr 1,0 bis 1,2 spec. Gewicht, die sich beim Schütteln nicht in Tropfen, sondern in Flocken vertheilt und bald wieder vereinigt und die bei gelindem Erwärmen in den leeren erkälteten Schenkel mit blaugrüner Farbe überdestillirt. Steigt in der Röhre der Druck über 50 Atmosphären, so verschwindet diese Flüssigkeit völlig. Quecksilber statt Kupfer eignet sich nicht, weil die Quecksilberlösung das Salpetergas verschluckt, so dass der Druck nur auf 2 Atmosphären steigt. NIEMANN (*N. Br. Arch.* 4, 26).

Eigenschaften. Farbloses Gas. Spec. Gewicht und lichtbrechende Kraft (S. 249 u. 90). — Rein eingeathmet wirkt es tödtlich. Es röthet nicht Lackmus. Ist nicht brennbar. Unterhält das Verbrennen nur weniger Körper, nicht das einer Kerze. Erzeugt an der Luft gelbrothe Dämpfe. Wird reichlich von Eisenvitriollösung mit dunkelbrauner Färbung verschluckt. — Färbt Vitriolöl, dem wenig Eisenvitriollösung beigemischt ist, roth und solches, welches Kupfervitriol hält, violett. DESBASSINS DE RICHEMONT (*J. Chim. med.* 11, 504).

	Berechnung.		H. DAVY.	LAVOISIER.	DALTON.	BERZELIUS.
N	14	46,67	42,3	32	42	46,754
2 O	16	53,33	57,7	68	58	53,246
NO^2	30	100,00	100,0	100	100	100,000

	Maafs.	Sp. Gw.		Mfs.	Sp. Gw.
Stickgas	1	0,9706	=	½	0,4853
Sauerstoffgas	1	1,1093	=	½	0,5546
Stickoxydgas	2	2,0799	=	1	1,0399

(NO = 88,52 + 100 = 188,52. BERZELIUS.)

Zersetzungen. 1. Bei fortgesetztem Elektrisiren, PRIESTLEY, oder beim Hindurchleiten durch eine glühende Röhre, die Platindrath hält, GAY-LUSSAC, zerfällt das Stickoxyd in

Stickgas und in Untersalpeter- oder, bei Gegenwart von Wasser, Salpeter-Säure. — 2. ¼ Jahr mit concentrirtem wässrigen Kali in Berührung, wird es zu ¼ Maafs Stickoxydulgas und zu salpetriger Säure, welche letztere sich mit dem Kali vereinigt. GAY-LUSSAC.

3. 2 Maafs Stickoxydgas verdichten sich mit 1 Maafs schwefligsaurem Gas über Wasser in einigen Stunden zu wässriger Schwefelsäure und 1 Maafs Stickoxydulgas. PELOUZE (*Ann. Chim. Phys.* 60, 162). ($SO^2 + NO^2 = SO^3 + NO$). Feuchtes schwefligsaures Alkali, oder salzsaures Zinnoxydul, sowie trocknes Schwefelkalium verwandeln bei gewöhnlicher Temperatur 2 Maafse Stickoxydgas durch Entziehung von 1 At. Sauerstoff in 1 Maafs Stickoxydulgas. — 4. Hydrothiongas zersetzt sich mit einem gleichen Maafse Stickoxydgas in einigen Stunden (nach THOMSON am schnellsten, wenn die Gase trocken sind) in wenig Stickoxydulgas und in hydrothionigsaures Ammoniak; dessgleichen erzeugen gelöste hydrothion- und hydrothionig-saure Alkalien, feuchte Eisen- (vgl. THOMSON, *Ann. Phil.* 15, 225) und Zink-Feile mit Stickoxydgas in mehreren Tagen Stickoxydulgas und Ammoniak, indem sich Wasserstoff theils mit dem Sauerstoff des Stickoxyds zu Wasser, theils mit dem Stickstoff zu Ammoniak verbindet. — Wässrige Hydrothion-Alkalien verwandeln das Stickoxydgas in ein Gemenge von Stickoxydul- und Stick-Gas; ein feuchtes Gemeng von Eisenfeile und Schwefel verwandelt 100 Maafs Stickoxydgas in 44 Maafs reines Stickgas. BERTHOLLET (*Stat. chim.* 2, 153 u. 161).

5. Das Gemenge von Stickoxydgas und Wasserstoffgas (zu gleichen Maafsen) verpufft nach FOURCROY und THOMSON beim Durchleiten durch eine glühende Röhre, nach BERTHOLLET (*Stat. chim.* 2, 145) nicht; auch nicht durch den elektrischen Funken, H. DAVY. Das Gemenge, an der Luft entzündet, verpufft nicht, sondern verbrennt mit weifser (nach BERZELIUS mit grüner) Flamme unter Bildung von Untersalpetersäuredampf, daher es scheint, dass der Wasserstoff blofs durch den Sauerstoff der Luft verbrannt wird; ein brennender Strom von Wasserstoffgas fährt, in Stickoxydgas geleitet, nicht fort zu verbrennen. WALDIE (*Phil. Mag. J.* 13, 89). — Kalter Platinschwamm verwandelt das Gemenge nach DULONG u. THÉNARD und KUHLMANN, nicht nach DÖBEREINER, in Wasser und Ammoniak. Leitet man ein Gemenge von 2 Maafs Stickoxyd- und 5 M. Wasserstoff-Gas in einem feinen Strom durch den Tubulus einer kleinen Retorte unmittelbar auf darin befindlichen Platinschwamm, und erhitzt diesen nach dem Austreiben aller Luft, so kommt er ins Glühen und erzeugt Wasser und Ammoniak. ($NO^2 + 5H = NH^3 + 2HO$). HARE (*J. Pharm.* 24, 146). s. *Ammoniak*. — Eine präparirte Platinplatte (S. 501 unten) verdichtet in der Kälte in 1 Stunde nichts, in 36 Stunden ⅛ eines aus gleichen Maafsen beider Gase bereiteten Gemenges. FARADAY (*Pogg.* 33, 149). — Mit leicht entzündlichem Phosphorwasserstoffgas zersetzt sich das Stickoxydgas bei gewöhnlicher Temperatur meistens in einigen Stunden, wo Stickgas und Stickoxydulgas bleibt. DALTON. Das Gemenge durch den elektrischen Funken oder durch Hinzulassen von

Sauerstoffgas entzündet, verpufft mit hellem Lichte, unter Bildung von Wasser und Phosphorsäure und Freiwerden von Stickgas. Nach THOMSON zersetzen sich bei überschüssigem Stickoxydgas 4 Maafs Phosphorwasserstoffgas mit 12, nach DALTON mit 14 Maafs Stickoxydgas. Nimmt man in 4 Maafs Phosphorwasserstoffgas 1 M. Phosphordampf und 6 M. Wasserstoffgas an, so verzehren diese 5 + 3 = 8 M. Sauerstoffgas und zersetzen also 16 M. Stickoxydgas. — Auch Ammoniakgas lässt sich mit Stickoxydgas durch den elektrischen Funken verpuffen, und zersetzt sich nach GAY-LUSSAC bei gewöhnlicher Temperatur langsam damit. — Die Zersetzung mit ölbildendem Gase s. bei diesem.

6. Kohle verbrennt lebhafter im Salpetergase, als in der Luft; leitet man dasselbe durch in einer Röhre glühende Kohle, so zerfällt es in ½ Maafs Stickgas gegen ½ Maafs kohlensaures Gas. DALTON. Pyrophor entzündet sich darin und brennt sehr lebhaft. H. DAVY. — Das Gemenge von Kohlenoxyd- und Stickoxyd-Gas ist nach W. HENRY bei keinem Verhältnisse durch den elektrischen Funken entzündbar. — Schwach brennender Phosphor verlischt in diesem Gase; lebhaft brennender fährt darin fort zu brennen, beinahe so heftig, wie im Sauerstoffgas; es bildet sich Phosphorsäure und Stickgas. — Stickoxydgas, in welchem Schwefelkohlenstoff verdampft ist, verbrennt beim Anzünden mit glänzender grünlicher Flamme. BERZELIUS. — Brennender Schwefel verlischt im Salpetergase.

7. Erhitztes Kalium verbrennt lebhaft im Stickoxydgase; waltet ersteres vor, so erzeugt sich Kaliumsuboxyd und Stickgas; waltet das Stickoxydgas vor, so bildet sich anfangs Kaliumhyperoxyd, welches dann unter weiterer Gas-Absorption in salpetrigsaures Kali übergeht. Natrium wirkt in der Hitze einer Lampe nicht ein. GAY-LUSSAC u. THÉNARD. — 8. Glühendes Eisen, Zink, Arsen und Schwefelbaryum nehmen den Sauerstoff des Stickoxyds auf, ½ Maafs Stickgas abscheidend. H. DAVY, GAY-LUSSAC.

Verbindungen. a. 1 Maafs Wasser absorbirt bei gewöhnlicher Temperatur nach H. DAVY $^1/_{10}$, nach W. HENRY $^1/_{20}$, nach DALTON $^1/_{27}$ Maafs Stickoxydgas.

b. Mit schwefliger Säure? — c. Mit Schwefelsäure. — d. Mit Fluorboron. — e. Mit Fluorsilicium. — f. Mit Zweifach-Chlorzinn. — g. Mit wässrigen Eisenoxydulsalzen, welche das Gas unter dunkelbrauner Färbung reichlich verschlucken. s. *Eisen*. Auch die Zinnoxydulsalze absorbiren nach BERZELIUS Salpetergas.

C. *Salpetrige Säure.* NO^3.

Untersalpetrige Säure, Acide pernitreux, Acide hyponitreux, Acide azoteux.

Bildung. 1. Bei der Zersetzung (s. 791, 2) des Stickoxyds. — 2. Beim Zusammenbringen des Stickoxyds mit

¼ Maafs oder weniger Sauerstoffgas. 1 Maafs Sauerstoffgas, in Berührung mit wässrigem Kali und sehr überschüssigem Stickoxydgas, verdichtet höchstens 4 Maafse von diesem, und erzeugt salpetrigsaures Kali. GAY-LUSSAC. vgl. auch THOMSON (*Ann. Phil.* 17, 321). — 3. Beim Durchleiten von Stickoxydgas durch wasserfreie Untersalpetersäure oder concentrirtere Salpetersäure in der Kälte. ($NO^2 + NO^4 = 2NO^3$; und $2NO^2 + NO^5 = 3NO^3$). Auch mit salpetersaurem Quecksilberoxydul erzeugt Stickoxydgas salpetrigsaures Quecksilberoxydul. PELIGOT. — 4. Beim Zusammenbringen von Wasser oder Salzbasen mit Untersalpetersäure. — 5. Beim Kochen des in Wasser gelösten salpetersauren Bleioxyds mit metallischem Blei, wo sich dieses auf Kosten der Salpetersäure oxydirt, und ein salpetrigsaures Salz erzeugt. BERZELIUS.

Darstellung. 1. Man giefst zu 92 Th. (2 At.) Untersalpetersäure, welche auf — 20° abgekühlt ist, allmälig durch eine zur feinen Spitze ausgezogene Glasröhre 45 Th. (5 At.) Wasser, und erwärmt die beiden sich bildenden grünen Schichten (s. S. 498, unten) in einem Destillirapparat, dessen Vorlage mit Kältemischung umgeben ist, nur so lange, bis der Siedpunct auf 28° gestiegen ist. So erhält man ein indigblaues Destillat. FRITZSCHE. — 2. Man leitet ein trocknes Gemenge von 1 Maafs Sauerstoffgas und etwas mehr als 4 M. Stickoxydgas zuerst durch eine mit Porcellanstücken gefüllte Röhre, um die Mengung zu befördern, dann in eine gekrümmte bis zu — 20° erkältete Röhre, in deren tieferem Theile sich die Säure als eine dunkelgrüne Flüssigkeit sammelt. DULONG. — 3. Man leitet durch wasserfreie Untersalpetersäure, die sich im Liebig'schen Kaliapparat befindet, trocknes Stickoxydgas; es bildet sich eine grüne Flüssigkeit, und die sich hieraus entwickelnden Dämpfe verdichten sich in einer stark erkälteten Glasröhre zu einer blaugrünen, sehr flüchtigen Flüssigkeit, die als Gemisch von salpetriger und Untersalpetersäure zu betrachten ist. PELIGOT. — 4. Man erwärmt 1 Th. Stärkmehl mit 8 Th. Salpetersäure von 1,25 spec. Gew. und leitet das sich entwickelnde Gasgemeng zuerst durch eine 2 Fufs lange Chlorcalciumröhre, dann durch eine auf — 20° erkältete leere Glasröhre, worin sich eine in starker Kälte farblose, bei gewöhnlicher Temperatur grüne, sehr flüchtige Flüssigkeit verdichtet. LIEBIG (*Geiger Handb. d. Pharm. Aufl.* 5. S. 219). Durch theilweise Destillation der nach Liebig's Methode erhaltenen Flüssigkeit erhält man eine dunkelgrüne Säure, schon bei + 10° kochend, aber nur 30,8 Proc. Stickstoff haltend; diese nochmals theilweise destillirt, gibt eine bei — 2° kochende Säure, 33 Proc. Stickstoff und also noch Untersalpetersäure beigemischt haltend. PELIGOT. — Die grüne Färbung der nach 2, 3 und 4 bereiteten Säure zeigt die Beimischung von Untersalpetersäure an; nur die nach 1 bereitete ist vielleicht rein.

Eigenschaften. Die nach (1) erhaltene Säure ist eine tief indigblaue, sehr flüchtige Flüssigkeit, schon unter 0°, vielleicht selbst unter — 10° siedend. FRITZSCHE. Ihr Dampf ist gelbroth.

Berechnung.				Maafs.	Oder:	Maafs.
N	14	36,8	Stickgas	2	Stickoxydgas	4
3 O	24	63,2	Sauerstoffgas	3	Sauerstoffgas	1
NO^3	38	100,0				

(N^2O^3 = 2 . 88,52 + 3 . 100 = 477,04. BERZELIUS.)

Zersetzung. Die Säure (1) siedet noch unter 0°, und geht hierbei zum Theil unzersetzt über; zum Theil zerfällt sie in Stickoxydgas und in zurückbleibende Untersalpetersäure. FRITZSCHE. ($2NO^3 = NO^2 + NO^4$). Der Stickstoff scheint zum dritten Atom Sauerstoff keine viel gröſsere Affinität zu haben, als zum vierten, und zu diesem keine viel gröſsere, als zum fünften. Daher veranlassen geringfügige Umstände eine verschiedene Vertheilung des Sauerstoffs über den Stickstoff. Der in diesem Falle einwirkende Umstand ist die Affinität der Wärme zum Stickoxydgas, oder die Elasticität desselben; daher kann die salpetrige Säure bei gewöhnlichem Luftdruck nur bei mehreren Graden unter 0 bestehen.

Verbindungen. — a. Mit Wasser. — Die Säure (1) löst sich bei 0° reichlich und ohne Zersetzung in Wasser mit schwach blauer Färbung; aber über 0° entwickelt das Gemisch viel Stickoxydgas, FRITZSCHE; es bleibt wässrige Salpetersäure. MITSCHERLICH. ($3NO^3 + xAq = 2NO^2 + xAq, NO^5$). Hier wirkt die Affinität der Wärme zum Stickoxyd und die des Wassers zur Salpetersäure. Die wässrige Säure bräunt auch bei groſser Verdünnung die Eisenvitriollösung, sofern sie Stickoxyd an dieselbe abgibt.

b. Mit Schwefelsäure?

c. Mit Salzbasen: *Salpetrigsaure Salze, Azotites* (sonst *untersalpetersaure Salze, Hyponitrites*). 1. Man stellt wässriges Kali mit Stickoxydgas zusammen (S. 791, 2). — 2. Man leitet durch wässrige Alkalien ein Gemeng von 1 Maaſs Sauerstoffgas und 4 M. Stickoxydgas. — 3. Man bringt tropfbare oder dampfförmige Untersalpetersäure mit den in Wasser gelösten oder vertheilten Basen zusammen. Hierbei entsteht gleichzeitig salpetrigsaures und salpetersaures Salz, die vermöge verschiedener Löslichkeit in Wasser geschieden werden können. ($2KO + 2NO^4 = KO, NO^3 + KO, NO^5$). — 4. Man erhitzt salpetersaures Kali oder Natron, bis 2 At. Sauerstoff entwichen sind. ($NaO, NO^5 = NaO, NO^3 + 2O$). — MITSCHERLICH (*Lehrb.* 1, 455) schmelzt salpetersaures Natron in einem irdenen Tiegel, bis eine Probe, in Wasser gelöst, anfängt, das salpetersaure Silberoxyd nicht mehr rein weiſs, sondern bräunlich zu fällen. (Der weiſse Niederschlag ist salpetrigsaures Silberoxyd; die bräunliche Farbe zeigt an, dass bereits ein Theil des anfangs erzeugten salpetrigsauren Natrons zersetzt und in freies Natron verwandelt wurde, welches aus der Silberlösung braunes Silberoxyd fällt; bei kürzerem Schmelzen bleibt viel salpetersaures Natron unzersetzt.) Hierauf löst er die Salzmasse in Wasser, mischt sie kalt mit salpetersaurem Silberoxyd, sammelt das gefällte Gemeng von salpetrigsaurem und freiem Silberoxyd auf einem Filter, zieht hierauf durch kochendes Wasser das salpetrigsaure Silberoxyd aus, und lässt es krystallisiren. Um aus diesem Salze andere salpetrigsaure Salze zu erhalten, zersetzt er es in angemessenem Verhältnisse mit Chlormetallen (z. B. $AgO, NO^3 + KCl = KO, NO^3 + AgCl$). Aehnlich verfährt FISCHER (*Pogg* 21, 160), welcher salpetersaures Kali anwendet. — 5. Man kocht wässriges salpetersaures Bleioxyd mit metallischem Blei. BERZELIUS. — Die salpetrigsauren Salze sind theils farblos, theils gelb;

meistens krystallisirbar; die Salze der Alkalien sind nach Fischer neutral gegen Pflanzenfarben, nach H. Rose alkalisch. Die Alkalisalze schmelzen in der Wärme zu einer gelblichen Flüssigkeit, die beim Erkalten krystallisch erstarrt. — Bei stärkerem Erhitzen entwickeln die Salze ihre Säure in Gestalt von Stickgas und Sauerstoffgas. Ihre wässrige Auflösung, längere Zeit gekocht, zerfällt in Stickoxydgas und salpetersaures Salz mit überschüssiger Basis. Berzelius. ($3(KO, NO^3) = 2KO + KO, NO^5 + 2NO^2$). Sie verpuffen in der Hitze mit brennbaren Körpern. Bei abgehaltener Luft mit Schwefelsäure übergossen, entwickeln sie Stickoxydgas, während die Flüssigkeit Untersalpeter- und Salpeter-Säure enthält, Gay-Lussac; bei Luftzutritt erzeugt das entwickelte Stickoxyd rothe Dämpfe. Auch schwächere Säuren, wie Essigsäure, bewirken diese Zersetzung. — Sie fällen aus Chlorgold und aus salpetersaurem Quecksilberoxydul das Metall; aus Manganoxydul- oder Eisenoxydul-Salzen schlagen sie unter Entwicklung von Stickoxydgas Manganoxyd oder Eisenoxyd nieder. Fischer. Mit Vitriolöl, dem etwas Eisenvitriollösung zugefügt ist, geben sie eine dunkelrothe Färbung. — In wässriger Lösung an der Luft gekocht, verwandeln sie sich leicht durch Aufnahme von Sauerstoff in salpetersaure Salze. Berzelius. — Alle einfach-salpetrigsaure Salze lösen sich in Wasser; die des Kali's, Kalks, der Bittererde und des Manganoxyduls sind zerfliefslich, die meisten übrigen lösen sich leicht, nur das Silbersalz schwierig, daher die übrigen Salze bei nicht zu grofser Verdünnung das salpetersaure Silberoxyd weifs niederschlagen. — Die salpetrigsauren Alkalien liefern mit den salpetrigsauren Salzen des Blei's, Kobalts, Nickels, Silbers und Palladiums Doppelsalze. Fischer.

Deiman, Hess und N. W. Fischer halten diese Salze nicht für salpetrigsaure (z. B. KO, NO^3), sondern für Stickoxyd-Salze (KO, NO^2).

D. *Untersalpetersäure.*

Salpetrige Säure, unvollkommene Salpetersäure, Acide nitreux, Acide hypoazotique.

Bildung. 1. Bringt man bei der gewöhnlichen Temperatur Sauerstoffgas mit Stickoxydgas in irgend einem Verhältnisse, bei völliger Abhaltung von Wasser und Salzbasen zusammen, so verbinden sich immer 2 Maafse Stickoxydgas mit 1 Maafs Sauerstoffgas, um 1 Maafs Untersalpetersäuredampf zu erzeugen. Gay-Lussac. — 2. Unterchlorigsaures Gas verpufft mit Stickoxydgas bei gewöhnlicher Temperatur zu Untersalpetersäuredampf und Chlorgas. Balard. ($NO^2 + 2ClO = NO^4 + 2Cl$). — Euchloringas bildet mit Stickoxydgas augenblicklich rothe Dämpfe. H. Davy. — 3. Chlorgas wirkt im trocknen Zustande nicht auf Stickoxydgas; ist

jedoch Wasser zugegen, so nimmt es seinen Wasserstoff auf, während sich das Stickoxyd durch Aufnahme seines Sauerstoffs in Untersalpetersäure verwandelt. — 4. Die Untersalpetersäure erzeugt sich bei der Zersetzung (1) des Stickoxyduls, bei der Zersetzung (1) des Stickoxyds und bei den Zersetzungen der wässrigen Salpetersäure und der salpetersauren Salze durch Licht, Elektricität, Hitze und viele desoxydirende Körper, und besonders beim Hindurchleiten von Salpetergas durch concentrirte Salpetersäure.

Darstellung. 1. Man leitet 1 Maafs Sauerstoffgas mit beinahe 2 Maafs Stickoxydgas im ganz trocknen Zustande zuerst durch eine mit Porcellanstücken gefüllte, dann durch eine bis zu —20° erkältete gekrümmte Röhre, in welcher sich der untersalpetersaure Dampf unter Rücklassung von wenig Sauerstoffgas zu einer (von etwas salpetriger Säure?) grünlichen Flüssigkeit verdichtet, welche jedoch schon beim Umgiefsen gelb wird. Dulong. — Die beiden Gase werden durch Chlorcalcium nicht völlig ausgetrocknet; man muss sie zuerst über Vitriolöl, dann durch eine mit Stücken von frisch geschmolzenem Kalihydrat gefüllte Röhre leiten, und in einem auf —15 bis —20° abgekühlten trocknen langhalsigen Kolben in richtigem Verhältnisse zusammentreten lassen. Ist auf diese Weise das Wasser vollständig abgehalten, so verdichtet sich die Säure in farblosen Krystallen. Sobald das Kalihydrat einige Zeit gedient hat, entwässert es die Gase nicht mehr völlig, und die Krystalle zerfliefsen bei Fortsetzung der Arbeit zu einer grünen Flüssigkeit, die auch bei etwas überschüssigem Sauerstoffgas immer dunkler grün und flüchtiger wird. Peligot. [Bei —20° und Gegenwart von Wasser scheint hiernach vorzugsweise salpetrige Säure zu entstehen, die sich der Untersalpetersäure in immer gröfserer Menge beimischt.] — Um die Säure in Dampfgestalt zu erhalten, lässt man bei gewöhnlicher Temperatur in einem trocknen, ausgepumpten Ballon 2 Maafse Stickoxydgas mit 1 Maafs Sauerstoffgas zusammentreten. — 2. Man erhitzt ganz trocknes salpetersaures Bleioxyd in einer Retorte, die mit einer erkälteten Vorlage in Verbindung steht, bis zur völligen Zersetzung. Gay-Lussac. — In der Vorlage sammelt sich die Untersalpetersäure, während der übrige Sauerstoff durch eine in der Tubulatur der Vorlage befindliche Röhre entweicht. Nach Dulong ist die so erhaltene Säure wasserfrei, oder enthält höchstens 0,006 Wasser. — Um die Säure auf diese Weise ganz wasserfrei und krystallisirt zu erhalten, trocknet man das salpetersaure Bleioxyd bis zu anfangender Zersetzung und destillirt es in einer Porcellanretorte bei gewechselter und stark erkälteter Vorlage. Zuerst geht eine wasserhaltende grünliche Flüssigkeit über, dann eine wenig Wasser haltende farblose; hierauf die wasserfreie krystallisirte. Peligot. — 3. Man erwärmt rauchende Salpetersäure gelinde in einer Retorte; in der mit Kältemischung umgebenen Vorlage sammeln sich 2 nicht mischbare Schichten. Die untere ist ein Gemisch aus Untersalpetersäure und einfach gewässerter Salpetersäure; die obere ist Untersalpetersäure mit wenig einfach

gewässerter Salpetersäure gemischt, und von dieser bei gelinder Wärme abzudestilliren. MITSCHERLICH (*Lehrb.* 1, 457).

Soll die Säure krystallisiren, so muss sie durch theilweise Destillation, während die Vorlage auf — 20° abgekühlt ist, von der beigemischten [wohl durch eine Spur Wasser erzeugten] Salpetersäure befreit werden. FRITZSCHE.

Eigenschaften. Krystallisirt bei — 20° in farblosen Säulen, PELIGOT, FRITZSCHE; schmilzt bei — 9°, PELIGOT, bei (+ oder — ?) 13,5°, FRITZSCHE. Nach dem Schmelzen gefriert die Säure noch nicht bei — 16°, PELIGOT, sondern erst bei — 30° wieder, weil sich wieder eine Spur Salpetersäure erzeugt hat, und durch diese entsteht während des Erkältens eine Trübung der Flüssigkeit. FRITZSCHE. — Im tropfbaren Zustande hat die Säure 1,451 spec. Gew., DULONG; sie ist bei — 20° farblos, bei — 10° fast farblos, bei 0 bis + 10° blassgelb, bei + 15 bis 28° pomeranzengelb, um so dunkler, je wärmer. DULONG. Siedet bei 22° mit constantem Siedpunct, PELIGOT; bei 26°, GAY-LUSSAC; bei 28°, bei 0,76 Meter Luftdruck, DULONG. Bildet einen dunkelgelbrothen Dampf, den man früher für luftartig hielt, sofern er, mit andern Gasarten gemengt, der Verdichtung durch Erkältung widersteht. Riecht eigenthümlich süfslich und scharf; schmeckt sauer; wirkt, eingeathmet, sehr nachtheilig; röthet Lackmus; färbt thierische Stoffe gelb.

	Berechnung.		DULONG.	PELIGOT.
N	14	30,44	29,96	30,57
4O	32	69,56	70,04	69,43
NO^4	46	100,00	100,00	100,00

	Mfs.	Sp. Gw.	Oder:	Mfs.	Sp. Gw.
Stickgas	1	0,9706	Stickoxydgas	2	2,0798
Sauerstoffgas	2	2,2186	Sauerstoffgas	1	1,1093
Säuredampf	1	3,1892		1	3,1891

($N^2O^3 + N^2O^5$ = 477,04 + 677,04 = 1152,08. BERZELIUS.) Wird von BERZELIUS als eine Verbindung von Salpetersäure mit salpetriger betrachtet.

Zersetzungen. Der Dampf der Säure wird durch mäfsige Glühhitze nicht zersetzt. GRAHAM. — 1. Der Dampf, mit überschüssigem Wasserstoffgas über Platinschwamm geleitet, bringt ihn zum lebhaften Glühen und liefert Wasser und Ammoniak. KUHLMANN. s. *Ammoniak.* — Glühende Kohle verbrennt im Untersalpetersäure-Dampf mit trüber rother Flamme. — Phosphor bedarf zu seiner Verbrennung in demselben einer stärkeren Hitze, als im Sauerstoffgas, und brennt darin mit grofser Lebhaftigkeit. — Nach DULONG verbrennt im Säuredampf auch stark erhitzter Schwefel, während er nach Andern in diesem Dampfe verlischt. — Iod lässt sich darin ohne Oxydation verdampfen. DULONG. — Die Säure zersetzt fast gar nicht das Phosphorwasserstoffgas. GRAHAM. — 2. Kalium entzündet sich im Untersalpetersäure-Dampf bei der gewöhnlichen Temperatur und verbrennt mit rother Flamme; Natrium zersetzt denselben ohne Feuer-

entwicklung; Kupfer, Zinn und Quecksilber wirken bei der gewöhnlichen Temperatur langsam zersetzend auf den Dampf; leitet man jedoch denselben durch in einer Röhre glühendes Eisen oder Kupfer, so erhält man Stickgas und Metalloxyd. — 3. Aus Hydrothionwasser schlägt die Untersalpetersäure schnell den Schwefel nieder unter Ammoniakbildung; auch zersetzt sie mit Heftigkeit das wässrige Ammoniak.

4. Durch Wasser zersetzt sich die Untersalpetersäure durch ungleiche Vertheilung ihres Sauerstoffs auf der einen Seite in Salpetersäure, auf der andern in salpetrige Säure und Stickoxyd, ohne Zweifel, sofern das Wasser keine oder schwache Affinität gegen die Untersalpetersäure hat, dagegen grofse gegen die Salpetersäure. Die Zersetzung in Salpeter- und salpetrige Säure: $2NO^4 = NO^5 + NO^3$; die Zersetzung in Salpetersäure und Stickoxyd: $3NO^4 = 2NO^5 + NO^2$. — Es entsteht um so mehr salpetrige Säure und um so weniger Stickoxyd, je niedriger die Temperatur und je weniger die Wassermenge beträgt. Ist in der Kälte vorzugsweise salpetrige Säure erzeugt, so kann diese hinterher beim Erhitzen oder beim Hinzufügen von Körpern, welche die Bildung von Gasblasen begünstigen (S. 245, 3), in Salpetersäure und Stickoxydgas zerfallen ($3NO^3 = NO^5 + 2NO^2$). Bei kleineren Mengen von Wasser bleibt ein Theil der Untersalpetersäure unzersetzt, indem sie durch Verbindung mit der schon gebildeten Salpetersäure vor der weiteren Zersetzung durch die gegebene Menge von Wasser geschützt zu werden scheint.

Fügt man zu vieler Untersalpetersäure wenig Wasser, so wird sie, ohne Gas zu entwickeln, tief grün. Dulong. (Nach Dulong rührt diese grüne Färbung von dem neben der Salpetersäure gebildeten und zum Theil absorbirtbleibenden Stickoxyd her; wahrscheinlicher von der gebildeten salpetrigen Säure, da diese blau ist und mit der unzersetzt gebliebenen Untersalpetersäure ein grünes Gemisch bildet.)

Fügt man zu einer gegebenen Menge Wasser die Untersalpetersäure in einzelnen Antheilen, so entwickeln die ersten Mengen am meisten, die letzten gar kein Stickoxydgas, und das Wasser färbt sich erst blau, dann grün, dann pomeranzengelb. Gay-Lussac. — Lässt man zu 92 Th. (2 At.) Untersalpetersäure, die auf —20° abgekühlt ist, 9 Th. (1 At.) Wasser langsam in einem feinen Strahl fliefsen, so entwickelt sich nur wenig Stickoxydgas, und es bildet sich eine untere dunkelgrüne und eine obere, ⅓ betragende, grasgrüne Schicht. Die obere fängt bei +20° zu sieden an, aber ihr Siedpunct steigt, während wenig blaue Flüssigkeit in die mit Frostmischung umgebene Vorlage übergeht, rasch auf 120° [wohl Gemisch von viel gewässerter Salpetersäure mit Untersalpetersäure und salpetriger]; der Siedpunct der untern Schicht steigt allmälig von +17 auf 28°, worauf er constant wird, und es geht grünlichblaue Flüssigkeit über [salpetrige Säure mit wenig Untersalpetersäure], während gelbe Untersalpetersäure in der Retorte bleibt. — Fügt man auf dieselbe Weise zu 92 Th. (2 At.) Untersalpetersäure 45 Th. (5 At.) Wasser, wobei die Zersetzung auf folgende Weise erfolgen kann: $2NO^4 + 5Aq = NO^5, 5Aq + NO^3$, so erhält man, unter höchst geringer Stickoxydgasentwicklung, 2 ähnliche Schichten; die obere verhält sich wie im ersten Versuche; die untere ist wegen sehr dunkler

blaugrüner Färbung bloſs in dünnen Schichten durchsichtig, und kommt schon beim Ausgieſsen in heftiges Kochen. Destillirt man beide Schichten zusammen, so fängt die untere Schicht schon unter 0° zu kochen an, und ist, wenn der Siedpunct auf 25° gestiegen ist, in die mit Kältemischung umgebene Vorlage als ein blaues Destillat von salpetriger Säure übergegangen. FRITZSCHE.

1 Maaſs Untersalpetersäure entwickelt mit 5 Maaſs Wasser bei gewöhnlicher Temperatur viel Stickoxydgas. Hat diese Entwicklung aufgehört, so veranlasst ein eingesenkter Platindrath neues heftiges Aufbrausen, und Erwärmen ein bis zum Herausschleudern der Flüssigkeit gesteigertes. Noch stärkere und anhaltendere Gasentwicklung, als Platin, bewirken Metalle, welche von der Säure angegriffen werden, wie Eisen, Kupfer, Messing, Silber; sie werden hierbei nur wenig angegriffen; aber die kleinen Blasen von Stickoxydgas, welche sich durch ihre Oxydation bilden, veranlassen die vorhandene salpetrige Säure, ebenfalls Stickoxydgas zu entwickeln. Auch Holzsplitter, sofern ihnen Luft anhängt, bewirken Aufbrausen; waren sie aber zuvor in Wasser ausgekocht, so zeigen sie kaum noch einige Wirkung. — Die Mischung von 1 Maaſs Untersalpetersäure mit 10 M. Wasser erfolgt ebenfalls unter Stickoxydentwicklung. Die farblose Flüssigkeit liefert beim Kochen noch 60 Maaſs Stickoxydgas, doch erst nach 1stündigem Kochen hört die Entwicklung auf; bei Gegenwart von Platindrath nach viel kürzerem. Auch in diesem Gemisch erzeugen die genannten oxydirbaren Metalle starkes Aufbrausen, während sie von einem Gemisch von 1 Maaſs Salpetersäure und 10 Maaſs Wasser sehr schwach angegriffen werden. — Tröpfelt man 1 Maaſs Untersalpetersäure in 25 Maaſs kochendes Wasser, so entwickelt sich nicht sogleich alles Salpetergas; denn erst nach längerem Kochen bräunt die Flüssigkeit nicht mehr den Eisenvitriol. — Ein Gemisch von Untersalpetersäure mit überschüssiger concentrirter Salpetersäure entwickelt mit Wasser kein Gas. SCHÖNBEIN.

5. Die Alkalien wirken dem Wasser ähnlich, sofern auch sie keine oder schwache Affinität gegen die Untersalpetersäure, und weit stärkere gegen die Salpetersäure besitzen. Concentrirtes wässriges Kali erzeugt mit der Untersalpetersäure unter schwacher Entwicklung von Stickoxydgas salpetersaures und salpetrigsaures Kali. GAY-LUSSAC, DULONG. Leitet man salpetrigsauren Dampf bei gewöhnlicher Temperatur über reinen Baryt, so wird er langsam verschluckt; bei 200° wird der Baryt plötzlich glühend, schmilzt und ist ohne alle Gasentwicklung in salpeter- und salpetrigsauren Baryt verwandelt. DULONG.

Verbindungen. a. Mit wässriger Salpetersäure.

b. Mit Salzbasen. Man kennt nur die Verbindung mit Bleioxyd.

E. *Salpetersäure.* NO^5.

Vollkommene Salpetersäure, Acide nitrique, Acide azotique, Acidum nitricum.

Vorkommen. In Verbindung mit Kali, Natron, Kalk und Bittererde auf der Oberfläche der Erde, wo organische Stoffe verwest sind, in manchem Brunnenwasser, in vielen Pflanzen, welche die salpetersauren Salze aus dem Boden, in welchem sie sich erzeugten, aufnehmen (s. VAUDIN *J. Chim. med.* 8, 674; 9, 321); im Regenwasser nach Gewittern, LIEBIG.

Bildung. 1. Aus Stickstoff und Sauerstoff: a. Ein über Wasser oder wässrigem Kali befindliches Gemenge von 3 Maafsen Stickgas und 7 Maafsen Sauerstoffgas (richtiger 2 auf 5 Maafse) verdichtet sich bei wochenlangem Durchschlagen elektrischer Funken zu Salpetersäure. CAVENDISH. — b. Platindrath, in einem Gemenge von Stickgas, Sauerstoffgas und Wasserdampf durch den galvanischen Strom bis zum Schmelzen erhitzt, erzeugt Salpetersäure. H. DAVY. — c. Beim Verbrennen eines Gemenges von 1 Maafs Stickgas mit 14 M. Wasserstoffgas in Sauerstoffgas entsteht Salpetersäure. BERZELIUS. — d. Wasserdampf (mit Luft?) über glühenden Braunstein geleitet, liefert Salpetersäure. H. DAVY. — e. Lufthaltiges Wasser gibt im elektrischen Strom am +Pol Spuren von Salpetersäure. H. DAVY. — Ein Gemenge von Stickgas und Sauerstoffgas, durch eine glühende Röhre geleitet, liefert keine Salpetersäure; auch nicht, wenn die Röhre Platinschwamm oder Platinschwarz hält; trocknes oder feuchtes Stickgas, über glühenden Braunstein geleitet, liefert keine Salpetersäure. KUHLMANN. Auch bleibt das Gemenge von 2 Maafs Stickgas und 5 M. Sauerstoffgas unverändert, wenn man es in einer mit wässrigem Kali und Quecksilber gesperrten Röhre 540 Meter tief unter das Meer taucht, wo es einen Druck von 50 Atmosphären auszuhalten hat. LAROCHE (*Schw.* 1, 123 u. 172).

2. Aus Stickoxydul, durch dessen Zersetzung (S. 788, 1), bei Gegenwart von Wasser.

3. Aus Stickoxyd. a. Durch dessen Zersetzung (S. 790, 1), bei Gegenwart von Wasser. — b. Selbst mit überschüssigem Sauerstoffgas bildet das Stickoxydgas blofs dann Salpetersäure (und nicht Untersalpetersäure), wenn Wasser oder eine Salzbasis vorhanden ist. Leitet man zu Sauerstoffgas, welches mit Wasser von 52° gesperrt ist, Stickoxydgas, so erfolgt die Bildung von Salpetersäure unter schwacher Explosion. LAMPADIUS (*J. pr. Chem.* 4, 391). — c. Das Stickoxydgas liefert mit wässriger unterchloriger Säure Salpetersäure und Chlor; ähnlich mit den unterchlorigsauren Salzen. BALARD.

4. Aus salpetriger Säure, bei der Zersersetzung durch Wasser (S. 794).

5. Aus Untersalpetersäure. a. Bei den Zersetzungen derselben (4 und 5, S. 798 u. 799). — b. Die Untersalpetersäure geht in Salpetersäure über beim Zusammenbringen mit Wasser und Sauerstoffgas oder mit wässriger Iodsäure, unter Freiwerden von Iod, GAULTIER DE CLAUBRY, oder mit wässriger unterchloriger Säure, unter Freiwerden von Chlor. BALARD.

6. Aus Ammoniak. — a. Ammoniakgas mit überschüssigem Sauerstoffgas durch eine glühende Röhre geleitet, liefert unter Verpuffung Salpetersäure. FOURCROY. Ein Gemenge von Ammoniakgas und Luft, durch eine glühende Glasröhre geleitet, liefert wenig Stickoxyd und Untersalpetersäure; Platinschwamm, den man in die Röhre bringt,

wirkt in der Kälte nicht ein; bis zu 308° erhitzt, kommt er darin zum Rothglühen, und erzeugt Salpetersäure und Untersalpetersäure, und, wenn er sehr stark erhitzt wird, bloſs letztere; bei Ueberschuss von Ammoniak entsteht salpetersaures Ammoniak. Der Dampf von kohlensaurem Ammoniak mit Luft gibt weniger Salpetersäure, als reines Ammoniak mit Luft; Salmiakdampf mit Luft liefert Chlor, Untersalpetersäure und Wasser. Kuhlmann. — b. Ammoniakgas über, in einem Flintenlauf glühenden Braunstein geleitet, liefert Stickoxydgas, Milner (*Crell. Ann.* 1795, 1, 554); glüht der Braunstein in einer Porcellanröhre, so erhält man salpetersaures Ammoniak, Morveau (*Scher. J.* 9, 370), Vauquelin (*J. polytechn. Cah.* 2, 174). Auch über glühendes Eisenoxyd geleitetes Ammoniakgas liefert viel salpetersaures Ammoniak. Liebig (*Mag. Pharm.* 33, 40). — c. Kalkmilch, mit wenig Ammoniak in einer lufthaltenden verschlossenen Flasche 6 Wochen im Sommer unter öfterm Schütteln hingestellt, erzeugt Salpetersäure. Collard de Martigny (*J. Chim. med.* 3, 525).

7. Aus stickstoffhaltenden organischen Verbindungen. — a. Cyangas mit Luft gemengt, durch eine glühende Glasröhre geleitet, welche Platinschwamm hält, liefert Untersalpetersäure und Kohlensäure. Kuhlmann. — b. Stickstoffhaltende organische Körper, in Berührung mit Salzbasen und Wasser der Luft dargeboten, liefern salpetersaure Salze. Die Salzbasis kann auch Ammoniak sein, welches sich bei der Zersetzung der organischen Verbindung erzeugt. Die prädisponirende Affinität der Basis zur Salpetersäure bestimmt den Stickstoff, im Moment, wo er bei der Fäulniss der organischen Materien frei wird, noch ehe er Gasgestalt angenommen hat, im *Status nascens* (S. 37—38), sich mit dem Sauerstoff der Luft zu Salpetersäure zu vereinigen. — Kuhlmann vermuthet, dass bei der Salpetersäurebildung, wenn das Gemenge kein kohlensaures Kali, sondern bloſs kohlensauren Kalk und kohlensaure Bittererde hält, zuerst aus dem Stickstoff der verwesenden organischen Materien Ammoniak gebildet werde; dieses bilde mit dem Sauerstoff der Luft salpetersaures Ammoniak, und dieses zersetze sich mit dem kohlensauren Kalk und der kohlensauren Bittererde in salpetersauren Kalk und Bittererde und kohlensaures Ammoniak, so dass das Ammoniak zugleich der Erzeuger der Salpetersäure sei und ihr Ueberträger an die fixen Salzbasen. In der rohen Salpeterlauge fand Kuhlmann immer Ammoniak, theils an Kohlensäure, theils an fixere Säuren gebunden. Für diese Ansicht spricht die so eben angeführte Beobachtung von Collard de Martigny. — Trockne Pflanzen und ihre Extracte, Monate oder Jahre lang der feuchten Luft dargeboten, zeigen sich, weil die darin enthaltenen stickstoffhaltigen organischen Verbindungen eine allmälige Zersetzung erleiden, viel reicher an salpetersauren Salzen, als im frischen Zustande, und ihr wässriger Auszug entwickelt beim Kochen oft Stickoxydgas. Braconnot (*Ann. Chim. Phys.* 35, 261; auch *Pogg.* 10, 506); Planche (*J. Pharm.* 23, 548); Vaudin (*J. chim. med.* 8, 674; 9, 321). Nach Saussure (*Bibl. univ* 56, 130) trägt hierbei zugleich der Stickstoff der Luft zur Bildung von Salpetersäure bei. — Longchamp (*Ann. Chim. Phys.* 33, 5; 34, 215) nimmt an, dass die stickstoffhaltigen organischen Verbindungen zur Salpeterbildung nichts beitragen, sondern dass das in po-

rosen Körpern, wie Kreide, enthaltene Wassser aus der Luft Sauerstoff und Stickstoff absorbirt und zu Salpetersäure verdichtet. Die Erfahrung von GAULTIER DE CLAUBRY (*Ann. Chim. Phys.* 52, 24), nach welcher sich in Kreidegebirgen, die nur eine Spur organischer Materie halten, sehr viel salpetersaure Salze erzeugen, ist dieser Ansicht günstig. Man kann jedoch zugeben, dass unter gewissen Umständen, namentlich bei elektrischen Vorgängen in der Luft (s. *atmosphärische Luft*), auch der Stickstoff, die Salpetersäure und das kohlensaure Ammoniak der Luft zur Salpeterbildung beiträgt, ohne zu läugnen, dass der Stickstoff der organischen Materie bei der gewöhnlichen Salpeterbildung den vorzüglichsten Antheil hat. GAY-LUSSAC (*Ann. Chim. Phys.* 34, 56); vgl. FONTENELLE (*J. Pharm.* 10, 14).

Die Salpetersäure ist noch nicht für sich bekannt.

			LAVOISIER.	CAVENDISH.	BERZELIUS.	H. DAVY.
N	14	25,9	20	25	26	29,5
5 O	40	74,1	80	75	74	70,5
NO^5	54	100,0	100	100	100	100,0

	Maafs	Oder:	Maafs
Stickgas	2	Stickoxydas	4
Sauerstoffgas	5	Sauerstoffgas	3

(N^2O^5 = 2 . 88,52 + 500 = 677,04. BERZELIUS.)

Verbindungen. *a. Wässrige Salpetersäure.* — In concentrirter Gestalt: *Salpetergeist, Spiritus nitri acidus*; in verdünnterer: *doppeltes und einfaches Scheidewasser, Aqua fortis.*

Darstellung. 1. Aus salpetersaurem Kali. Man destillirt in einer Glasretorte 100 Th. gereinigten Salpeter mit 96 Th. englischem Vitriolöl, bis der Ruckstand ruhig fliefst und keine Tropfen mehr übergehen. Die, ohne allen Kitt vorgelegte, mit Wasser abgekühlte Vorlage wird gewechselt, sobald die übergehenden Tropfen nicht mehr salpetersaures Silber trüben. So erhält man in der ersten Vorlage chlorhaltende, in der zweiten chlorfreie Salpetersaure.

Die Ingredienzien dürfen die Retorte nur zu etwas mehr, als der Hälfte füllen, wegen der Gefahr des Uebersteigens. Bei Anwendung einer tubulirten Retorte wird das Vitriolöl durch den Tubulus, bei Anwendung einer nicht tubulirten, mittelst einer gekrümmten Trichterröhre durch den Retortenhals eingegossen, mit der Vorsicht, dass der Hals nicht mit Vitriolöl verunreinigt wird. Der Retortenhals muss bis in den Bauch der Vorlage reichen, welche ohne Kitt vorgelegt und mit kaltem Wasser umgeben, oder nebst dem Halse in Fliefspapier gehüllt wird, auf welches aus einer Träufelflasche (*App.* 36.) Wasser fliefst.

Auch der gereinigte Salpeter hält etwas Chlorkalium oder Chlornatrium; dieses veranlasst im Anfange die Entwicklung eines gelbrothen Gemenges von Untersalpetersäuredampf und Chlorgas ($KO,NO^5 + NaCl + 2SO^3 = KO,SO^3 + NaO,SO^3 + NO^4 + Cl$). Da alles Chlor im Anfange der Destillation übergeht, so erhält man zuletzt chlorfreie Säure, $\frac{1}{2}$ bis $\frac{2}{3}$ des Ganzen betragend. Es ist gut, die Vorlage zu wechseln, wenn die beim Abnehmen derselben aus dem Retortenhals in die Silberlösung fallenden Säuretropfen nur noch eine schwache Trübung bewirken, und dann noch einmal, wenn sie gar nicht mehr trüben. — Reinigt man den Salpeter durch wiederholtes Krystallisiren nach der (S. 15) angegebenen Weise von allem Chlormetall, so liefert er von Anfang an eine reine Säure.

Auf 1 At. Salpeter (= 101,2 Th.) sind 2 At. Vitriolöl (= 98 Th.) erforderlich. Es geht hierbei 1 At. Wasser mit 1 At. Salpetersäure über, und es bleibt 2fach schwefelsaures Kali mit 1 At. Wasser (KO,NO^5 + 2 (HO,SO^3) = $KO,HO,2SO^3$ + HO,NO^5). Da 101,2 Th. (1 At.) Salpeter 54 Th. (1 At.) Salpetersäure halten, und diese noch 9 Th. (1 At.) Wasser aufnimmt, so sollten 100 Salpeter 62,25 Säure liefern. Aber man erhält noch etwas mehr, weil nach HESS (*Pogg.* 53, 537) nur im Anfange einfach gewässerte Salpetersäure (HO,NO^5) übergeht, und später zweifach gewässerte ($2HO,NO^5$), indem das zweifach schwefelsaure Kali beim stärkern Erhitzen einen Theil seines Wassers an die Säure abtritt. So erhielt BUCHOLZ (*Taschenb.* 1819, 201), welcher nach SÜERSENS Vorschrift 100 Th. Salpeter mit 95 Th. Vitriolöl destillirte, 65,6 Th. Salpetersäure. GEIGER (*N. Tr.* 3, 1, 456) erhielt von 100 Th. Salpeter und 95,83 Th. Vitriolöl 68,75 Th. Salpetersäure und 126,04 Rückstand. R. PHILLIPS (*Ann. Phil.* 30, 429; auch *Kastn. Arch.* 13, 198) erhielt von 100 Th. Salpeter und 100 Th. Vitriolöl von 1,844 spec. Gew. 65,9 Th. einer Säure von 1,5035 spec. Gew., welche auf 54 Th. (1 At.) trockne Säure 13,5 Th. (1½ At.) Wasser hielt, und das rückständige zweifach schwefelsaure Kali betrug 198,6 Th. (Verlust 1,4 Th.) — Auch MITSCHERLICH (*Pogg* 18, 152) fand das Verhältniss von 100 Th. Salpeter zu 96,8 Th. Vitriolöl am geeignetsten. Das Gemenge wird beim Erhitzen breiartig und entwickelt bei 120 bis 125° mit Leichtigkeit die Salpetersäure, deren spec. Gew. 1,522 bei 12,5° beträgt. — Mehr als 2 At. Vitriolöl auf 1 At. Salpeter hilft nichts zur leichtern Entwicklung der Salpetersäure, und kann gegen das Ende der Destillation Verunreinigung derselben mit Schwefelsäure veranlassen. — Destillirt man, wie es sonst geschah, 1 At. Salpeter mit nur 1 At. Vitriolöl (100 Th. auf 48 Th.), so entwickelt sich die erste Hälfte der Salpetersäure ebenfalls mit Leichtigkeit, indem die Schwefelsäure die Hälfte des Salpeters wie oben zersetzt (2 (KO,NO^5 + 2 (HO,SO^3) = KO,NO^5 + $KO,HO,2SO^3$ + HO,NO^5); aber das so gebildete zweifach schwefelsaure Kali zersetzt die übrige Hälfte des Salpeters nach MITSCHERLICH erst bei 220°, und bei dieser hohen Temperatur zerfällt ein großer Theil der entwickelten Säure in Untersalpetersäuredampf und Sauerstoffgas, so dass die zuerst übergegangene Säure durch Aufnahme der Untersalpetersäure in rothe, rauchende Säure verwandelt wird.

Verdünnung des Vitriolöls mit Wasser macht ohne weitern Nutzen die Anwendung von mehr Brennmaterial und mehr Kühlwasser nöthig, und erschwert die Reinigung vom Chlor. — MITSCHERLICH empfiehlt auf 100 Th. Salpeter ein Gemisch von 96,8 Th. Vitriolöl und 40,45 Th. Wasser; das Gemisch wird flüssig, destillirt bei 130 bis 132° ruhig fort und liefert von Anfang bis zu Ende eine Säure von 1,40 spec. Gew. — Bei Anwendung von rauchendem Vitriolöl zerfällt ein Theil der Salpetersäure wegen mangelnden Wassers in Untersalpetersäure und Sauerstoffgas. — Im Vitriolöl etwa vorhandene arsenige Säure bleibt im Rückstande, ohne die Salpetersäure zu verunreinigen.

2. Aus käuflichem salpetersauren Natron, Chilisalpeter. Man destillirt 100 Th. (1 At.) salpetersaures Natron mit 58 Th. (1 At.) Vitriolöl auf dieselbe Weise. — Es bedarf beim Natronsalpeter nicht zweier Atome Schwefelsäure, die Zersetzung erfolgt bei niedrigerer Temperatur, und die erhaltene Säure ist blassgelb. GRAHAM (*Lehrb.* 2, 69). — Bei Anwendung von 2 At. Vitriolöl muss dieses mit ¼ Wasser verdünnt sein, wenn die Masse nicht übersteigen soll, am besten 100 Th. salpetersaures Natron, 116,7 Th. Vitriolöl und 30 Th. Wasser; denn das zweifach schwefelsaure Natron bindet nicht 1 At. Wasser, wie das Kalisalz, sondern 3 At., die es der Salpetersäure zu entziehen sucht, wodurch eine Trockenheit in der Masse entsteht und die Säure zum Theil in Untersalpetersäure und Sauerstoffgas zersetzt wird. WITTSTEIN (*Repert.* 64, 289).

Im Grofsen destillirt man den Kali- oder Natron-Salpeter in gusseisernen liegenden Cylindern und ähnlichen Gefäfsen. Sonst wandte man hierbei statt der Schwefelsäure calcinirten Eisenvitriol oder feuchten Thon an, wobei die meiste Säure als Untersalpetersäure überging, die, durch Wasser verdichtet, das Scheidewasser lieferte. — Man kann die käufliche Säure durch Destillation mit etwas Salpeter bei gewechselter Vorlage reinigen; zuerst geht chlorhaltige, dann reine Säure über.

Oder, um sie möglichst stark und frei von Chlor und Untersalpetersäure zu erhalten, destillirt sie MILLON, bis $^1/_3$ übergegangen ist, destillirt dann bei gewechselter Vorlage den Rest mit einem gleichen Maafs Vitriolöl, reinigt letzteres Destillat von der mit übergegangenen Schwefelsäure durch nochmalige Destillation, erhitzt das Destillat in der Flasche, in welcher es aufbewahrt werden soll, bis zum Sieden, und leitet anhaltend einen Strom von trocknem kohlensauren Gas hindurch, bis die Säure erkaltet ist; beträgt das spec. Gew. der Säure mehr als 1,5, so ist dieses Erhitzen und Durchleiten von Kohlensäure noch 1 bis 2mal zu widerholen, um alle Untersalpetersäure zu verflüchtigen. So kann man eine wasserhelle Säure von 1,521 spec. Gew. erhalten, welche 15,02 Proc. (1 At.) Wasser hält.

Verunreinigungen der Salpetersäure: — *Untersalpetersäure.* Die concentrirtere Säure zeigt sich dadurch gelb oder gelbroth gefärbt; aber auch die sehr verdünnte farblose Säure kann damit verunreinigt sein. Eine Säure, die Untersalpetersäure hält, mit 2 bis 3 Th. Wasser verdünnt, fällt aus wässrigem Hydrothion und Hydrothion-Alkalien Schwefel, aus Hydriod-Alkalien Iod, färbt die Eisenoxydulsalze braun und wässriges Einfach-Cyaneisenkalium grün und entfärbt die Indiglösung auch bei einer solchen Verdünnung, bei welcher reine Salpetersäure nicht mehr einwirkt. MILLON. — Der gröfste Theil der Untersalpetersäure lässt sich durch kurzes Kochen in einer Retorte entfernen, wobei mit Untersalpetersäure beladene Salpetersäure übergeht. — PELOUZE digerirt die Säure mit Bleihyperoxyd, wobei sie, falls sie concentrirt ist, kein Blei auflöst. — MILLON destillirt sie über $^1/_{150}$ Th. zweifach chromsaures Kali; hat jedoch die Säure ein gröfseres spec. Gewicht, als 1,48, so würde sie sich bei der Destillation wieder theilweise in Sauerstoffgas und Untersalpetersäure zersetzen; eine solche behandelt MILLON in der Hitze mit kohlensaurem Gas, wie so eben angegeben ist.

Chlor. Die Säure trübt Silberlösung. Die concentrirtere Säure lässt sich davon ebenfalls durch Erhitzen in einer Retorte befreien; das Chlor geht neben der Untersalpetersäure und einem Theil der Salpetersäure zuerst über. — Umständlich ist das alte Verfahren, wodurch die *gefällte* oder *chemischreine Salpetersäure* bereitet wurde: Man fällt die verdünnte Säure durch salpetersaures Silberoxyd, decanthirt sie vom gefällten Chlorsilber und reinigt sie vom überschüssig zugefügten salpetersauren Silberoxyd durch Destillation. BESCHERER (*J. pr. Chem.* 16, 317) empfiehlt, die chlorhaltige Säure über etwas metallischem Silber abzudestilliren; hier könnte doch noch Chlor übergehen. Durch Bleioxyd lässt sich die Salpetersäure nicht vom Chlor befreien, weil das Chlorblei darin löslich und in der Hitze dadurch zersetzbar ist.

Schwefelsäure. Durch Verunreinigung des Retortenhalses, Ueberspritzen der Masse oder durch Anwendung von zu viel Vitriolöl bei zu starker Hitze. Die Säure, mit Wasser verdünnt, fällt salzsauren Baryt. — Reinigung durch Destillation über etwas Salpeter, oder Fällung der zuvor verdünnten Säure mit reinem salpetersaurem Baryt, und Destilliren der decanthirten Flüssigkeit. Sind Chlor und Schwefelsäure zugleich vorhanden, dann Fällen mit salpetersaurem Silberoxyd und salpetersaurem Baryt, Decanthiren, Destilliren.

Iod. In der aus Chilisalpeter dargestellten Säure, weil der Chilisalpeter Iod enthält (S. 675), daher in vieler käuflicher. Eine solche

Säure, mit Vitriolöl destillirt, liefert, nachdem alle Salpetersäure übergegangen ist, ein Sublimat von Iod. Neutralisirt man eine solche Säure mit Kali, versetzt sie mit Stärkmehl und fügt langsam 1 Tropfen Vitriolöl nach dem andern hinzu, so erfolgt Bläuung; Chlor erzeugt sie nicht. LEMBERT (*J. pr. Chem.* 28, 297).

Kali- und Natron-Salze, *Eisenoxyd* und andere *fixe Stoffe* bleiben beim Verdunsten der Salpetersäure zurück.

Concentrirung der Salpetersäure. 1. Eine Säure von weniger als 1,40 spec. Gew. liefert bei der Destillation eine schwächere Säure, bis der Rückstand ein spec. Gew. von 1,42, DALTON, 1,415, TÜNNERMANN (*Kastn. Arch.* 19, 344), 1,405, MILLON, 1,40, MITSCHERLICH, erhalten hat. — 2. Eine Säure von 1,55 spec. Gew. lässt bei der Destillation zuerst eine Säure von 1,62 übergehen, dann von 1,53, und der Rückstand zeigt 1,49. PROUST. Die Säure von 1,522, wie sie durch Destillation von 100 Salpeter mit 96,8 Vitriolöl erhalten wird, gibt bei theilweiser Destillation ein Destillat von 1,54 und einen Rückstand von 1,521. MITSCHERLICH. — 3. Eine Säure von 1,3032, mit der 4fachen Menge von Vitriolöl destillirt, gibt eine Säure von 1,499; diese wieder mit 4 Th. Vitriolöl destillirt, gibt eine Säure von 1,510 bei 18°. GAY-LUSSAC. — Säure von 1,41, mit 2 Vitriolöl bei ganz gelinder Wärme destillirt, liefert Säure von 1,5254, also zweifach gewässerte. TÜNNERMANN. — Bei der Destillation mit Vitriolöl darf die Hitze nicht über 140 bis 150° steigen, wenn sich die Säure nicht zersetzen soll; man erhält durch mehrmalige Destillation mit Vitriolöl eine Säure von 1,520 spec. Gew., bei 86 bis 88° siedend. PELOUZE (*Ann. Chim. Phys.* 77, 51). Die durch Vitriolöl concentrirte Säure wird von etwa beigemischter Schwefelsäure durch Destillation für sich oder über Salpeter befreit.

Eigenschaften. Wasserhelle Flüssigkeit (häufig durch Untersalpetersäure gelblich gefärbt). Höchstes spec. Gewicht: 1,62[?] PROUST, 1,554 KIRWAN, MITSCHERLICH, 1,552 bei 20° MILLON, 1,55 H. DAVY, 1,52 PELOUZE, 1,513 THÉNARD; um so spec. schwerer, je weniger Wasser sie enthält. — Säure von 1.30 spec. Gew. gefriert schon bei —19°, DALTON; stärkere gefriert erst bei —54° zu einer butterartigen Masse. Die stärkste Säure siedet unter 100°, und wird durch Kochen schwächer, indem stärkere Säure entweicht; schwächere Säure siedet über dem Siedpunct des Wassers, und wird durch Kochen stärker, indem schwächere Säure entweicht. Säure von 1,42 spec. Gewicht wird nach DALTON durch Kochen weder stärker noch schwächer, und ihr Siedpunct liegt am höchsten, bei 120°. Nach MITSCHERLICH zeigt die Säure von 1,40 spec. Gew. dieses Verhalten, sie hält 56 Proc. Säure und kocht bei 120¼ bis 121°, zeigt jedoch, wenn kein Platindrath hineingebracht wird, stofsweises Kochen, wobei ihre Temperatur auf 125° steigen kann. Dieser Säuregehalt nähert sich am meisten dem von 1 At Salpetersäure auf 5 At. Wasser; die wechselseitige Verdichtung scheint daher am stärksten zu sein, wenn Säure und Wasser gleich viel Sauerstoff halten. GRAHAM (*Ann. Pharm.* 29, 12) und BINEAU (*Ann. Chim. Phys.* 68, 417) nehmen an, die beim Kochen zurückbleibende Säure halte nicht 5, sondern 4 At. Wasser. Nach MILLON kommt stärkere Säure durch anhaltendes Kochen in einer Retorte höchstens auf 1,419 spec. Gew. oder 4 At. Wasser herab; schwächere Säure steigt hierdurch höchstens auf 1,405 oder 4½ At. Wasser. Siedet man schwächere Säure

ohne Platindrath, so steigt ihr Siedpunct bald auf 125 bis 128°, und bei dieser Temperatur geht Säure von 1,2 spec. Gew. über; bringt man jetzt Platindrath in die Retorte, so sinkt der Siedpunct auf 122,5°, und die übergehende Säure hat blofs 1,175 spec. Gewicht, ist also gerade schwächer, als das frühere Destillat. Die Säure von **1,522** spec. Gew. kocht bei 86°. Mitscherlich. Dieser Siedpunct steigt jedoch allmälig auf 123°, und bei dieser Temperatur geht etwas Säure von 1,484 spec. Gew., 2 At. Wasser haltend, über. Millon.

Die wässrige Salpetersäure hat einen schwachen eigenthümlichen Geruch, sehr sauren Geschmack, färbt Lackmus roth, wirkt sehr ätzend und zerstörend auf organische Stoffe und färbt die stickstoffhaltigen, wie Oberhaut und Nägel, gelb. Die concentrirte Säure zieht aus der Luft Wasser an, jedoch weniger begierig, als Schwefelsäure. Säure von **1,526** spec. Gewicht erhitzt sich mit Schnee, Säure von **1,420** spec. Gew. bringt damit Erkältung hervor, erhitzt sich aber noch mit Wasser.

Wässrige Salpetersäure löst beim Erwärmen Kupferfeile unter Entwicklung von Stickoxydgas, welches an der Luft gelbrothe Dämpfe erzeugt, zu einer grünen Flüssigkeit auf; — zerfrisst, wenn sie nicht zu concentrirt oder zu verdünnt ist, Stanniol unter Erhitzung und Aufbrausen zu einem weifsen Pulver, welches mit Kali Ammoniak entwickelt; — löst, mit Salzsäure gemischt, Blattgold auf (die Gränze dieser Reaction tritt ein, wenn 1 Th. Salpetersäure von 1,32 spec. Gew. mit 239 Th. Wasser verdünnt ist, wo die Auflösung erst in 24 Stunden erfolgt, Harting, *J. pr. Chem.* 22, 48); — gibt mit Vitriolöl, dem etwas Eisenvitriollösung zugefügt wurde, eine rothe Färbung; — wandelt besonders beim Erwärmen die blaue Farbe der schwefelsauren Indiglösung in braungelb um.

Berechnung der 1-, 2-, 3-, 4- und 5-fach gewässerten Salpetersäure.

NO^5	1	54	85,71	1	54	75	1	54	66,67	1	54	60	1	54	54,55
HO	1	9	14,29	2	18	25	3	27	33,33	4	36	40	5	45	45,45
	1	63	100,00	1	72	100	1	81	100,00	1	90	100	1	99	100,00

Gehalt der wässrigen Salpetersäure an reiner Salpetersäure.

Nach Kirwan u. Dalton.			Nach Ure, im Auszug (*Schw.* 35, 446).			
Spec. Gew.	Säureprocente.	Siedpunct.	Spec. Gew	Säureprocente.	Spec. Gewicht.	Säureprocente.
1,62	82,7	38° ?	1,5000	79,700	1,2887	39,053
1,54	72,5	80 ?	1,4940	77,303	1,2705	36,662
1,50	68	99	1,4850	74,918	1,2523	34,271
1,45	58,4	115	1,4760	72,527	1,2341	31,880
1,42	54,4	120	1,4670	70,136	1,2148	29,489
1,40	51,2	119	1,4570	67,745	1,1958	27,098
1,35	44,3	117	1,4460	65,354	1,1770	24,707
1,30	37,4	113	1,4346	62,936	1,1587	22,316
1,26	32,3	111	1,4228	60,572	1,1403	19,925
1,22	28,5	109	1,4107	58,181	1,1227	17,534
1,20	25,4	108	1,3978	55,790	1,1051	15,153
1,18	23	106	1,3833	53,399	1,0878	12,752
1,17	21	105	1,3681	51,063	1,0708	10,361
1,16	19,3	104,5	1,3529	48,617	1,0540	7,970
1,15	17,8	104	1,3376	46,226	1,0375	5,579
1,14	16,6	101	1,3216	43,833	1,0212	3,188
			1,3056	41,444	1,0053	0,797

Nach MITSCHERLICH hält Säure von 1,54 spec. Gew. 88,82, Säure von 1,522 spec. Gew. 86,17 und von 1,40 spec Gew. 44 Procent an trockner Säure. — RICHTER's Tabelle (dessen Stöchiometrie 3, 64).

Zersetzungen. 1. a. Durch eine weifsglühende Porcellanröhre geleitet, zerfällt sie in Sauerstoffgas, Stickgas und verdünntere Salpetersäure. — b. Glüht die Porcellanröhre nur schwach, so zersetzt sich die Salpetersäure in Sauerstoffgas und Untersalpetersäure. Säure von 1,522 MITSCHERLICH und einfach gewässerte Salpetersäure (HO,NO^5) zersetzt sich schon bei der Destillation zum Theil unter Bildung gelbrother Dämpfe. — Dieselbe Zersetzung bewirkt das Sonnenlicht bei einer Säure von wenigstens 1,4 spec. Gewicht. welche unter Entwicklung von Sauerstoffgas eine gelbe Farbe annimmt. SCHEELE, GAY-LUSSAC. Nach MILLON färbt sich die einfach gewässerte Salpetersäure im Sonnenlichte nur, wenn ihre Temperatur auf 30 bis 40° steigt. — c. Mischt man eine schwächere Säure mit Vitriolöl, so zeigt sie ebenfalls Zersetzung durch das Sonnenlicht, GAY-LUSSAC. Erhitzt man gelinde eine mit 4 Th. Vitriolöl gemischte Salpetersäure, so entwickelt sie sich als Sauerstoffgas und Untersalpetersäure, verdünnte Schwefelsäure lassend. THÉNARD. — 100 Th. Salpetersäure von 1,448 spec. Gew., mit 500 Th. Vitriolöl bei gelinder Wärme destillirt, gibt 88 Th. Salpetersäure von 1,520 spec. Gewicht; diese, durch gelindes Erwärmen von der beigemischten Untersalpetersäure befreit, mischt sich mit der 6¼fachen Vitriolölmenge ohne merkliche Temperaturerhöhung, und das farblose Gemisch, welches weifse Dämpfe ausstöfst, liefert, unter 150° destillirt, Salpetersäure von 1,520 spec. Gew. Eben so bei einer dritten Destillation mit Vitriolöl. Also entzieht das Vitriolöl der Salpetersäure nicht ihren letzten Antheil Wasser, und wirkt nicht zersetzend, blofs die Wärme bei der Destillation zersetzt ein wenig. PELOUZE (*Ann. Chim. Phys.* 77, 51).

2. a. Wasserstoffgas wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf die Salpetersäure; mit ihren Dämpfen durch eine glühende Porcellanröhre geleitet, veranlasst es heftige Verpuffung und Abscheidung von Stickgas. FOURCROY. — Mit dem Dampf der Säure beladenes Wasserstoffgas über erwärmten Platinschwamm geleitet, bringt diesen zum Glühen und liefert Wasser und Ammoniak. KUHLMANN. — b. Diamant oxydirt sich nicht in der siedenden Salpetersäure. Rothglühende Kohle zeigt mit der concentrirten Säure lebhafte Verbrennung. — c. Mit Boron zersetzt sich die schwach erwärmte Salpetersäure in Boraxsäure, Stickoxydgas und Stickgas. GAY-LUSSAC u. THÉNARD. — d. Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. löst bei gelindem Erwärmen den Phosphor unter Entwicklung von Wärme, Stickoxydgas und wenig Stickgas zu phosphoriger und Phosphor-Säure auf (die Angabe von WITTSTOCK, *Berl. Jahrb* 33, 2, 142, dass sich auch Stickoxydulgas bilde, fand ich nicht bestätigt); beim Abdampfen der Lösung wird die phosphorige Säure durch die noch übrige Salpetersäure unter Stickoxydgasentwicklung vollends in Phosphorsäure verwandelt. Ammoniak bildet sich hierbei nicht.

L. A. Buchner. Concentrirte Salpetersäure kommt bei gewöhnlicher Temperatur mit Phosphor in immer heftigeres Aufwallen, bis die Hitze so weit gestiegen ist, dass der Phosphor in den Salpetersauredämpfen glanzend verbrennt. Auch die stärkste Säure löst anfangs einen Theil des Phosphors als phosphorige. Schönbein. Mit concentrirter Salpetersäure befeuchtetes Papier, mit plattgedrücktem Phosphor geschlagen, bewirkt Knall. Brugnatelli. — Das Phosphoroxyd oxydirt sich in verdünnter Saure schneller, als der Phosphor; durch concentrirte wird es nach Pelouze entzündet. Phosphorige Saure wird durch Salpetersäure unter Stickoxydentwicklung in Phosphorsäure verwandelt. — Phosphorwasserstoffgas wird durch concentrirte Salpetersäure mit Heftigkeit zersetzt. Graham. — e. Der Schwefel wird durch Salpetersäure schwierig in Schwefelsäure verwandelt, um so rascher, je feiner vertheilt der Schwefel und je stärker die Saure. — Verdünnte Salpetersäure, wiederholt mit schwefliger Säure gesättigt, verwandelt diese in Schwefelsäure. vgl. Dana (*Phil. Mag. J.* 3, 120). — Giefst man in eine mit Hydrothiongas gefüllte Flasche ½ Unze Salpetersäure, so schlagt nach einigen Augenblicken mit schwachem Laut eine blaue Flamme aus der Oeffnung unter Bildung rother Dämpfe, Oxydation des Wasserstoffes und eines Theils des Schwefels und Absatz des andern Theiles. — Leitet man durch das Gemisch von 1 Maafs concentrirter Salpetersäure und 2 bis 4 Maafs Wasser einige Stunden lang Hydrothiongas, so entwickelt sich Wärme und Stickoxydgas, es scheidet sich Schwefel ab, und die Flüssigkeit hält, neben freier Schwefelsaure, schwefelsaures Ammoniak. Johnston (*N. Ed. J. of Sc.* 6, 65; auch *Schw.* 64, 301; auch *Pogg.* 24, 354). — Salpetersäure, ganz frei von Untersalpetersäure, zersetzt bei gewöhnlicher Temperatur nicht das Hydrothionwasser, A. Vogel, Millon. — f. Selen wird durch erwärmte Salpetersäure in selenige Saure verwandelt. Berzelius. — g. Iod, mit sehr concentrirter Salpetersäure erwärmt, gibt Iodsäure und Dampfe von Untersalpetersäure. — Hydriod zerfällt mit Salpetersäure in Wasser, Iod und Stickoxyd ($3\,HJ + NO^5 = 3\,HO + 3J + NO^2$). — h. Wässerige Salzsäure zersetzt sich mit Salpetersäure in Chlor, Wasser und Untersalpetersäure. s. *Salpeter-Salzsäure* — i. Die Salpetersäure absorbirt das Salpetergas desto reichlicher, je wasserärmer und kälter sie ist, und wird dabei durch Abtreten von Sauerstoff an dasselbe zu Untersalpetersäure und salpetriger Säure zurückgeführt, womit zuerst eine gelbe, dann eine grüne und endlich eine blaue Färbung verbunden ist. ($2\,NO^5 + NO^2 = 3\,NO^4$ und $NO^5 + 2\,NO^2 = 3\,NO^3$). — Salpetersäure von 1,115 spec. Gewicht absorbirt bei gewöhnlicher Temperatur wenig, und färbt sich nicht; Säure von 1,32 spec. Gewicht wird grün; Säure von 1,41 wird orange, und Säure von 1,5 wird dunkelrothgelb; letztere Säure entwickelt jetzt beim Erhitzen am meisten Untersalpetersäure. Thénard. — Mit der Frostmischung umgebene Salpetersäure gibt

beim Durchleiten von Stickoxydgas, wenn sie mehr als 5 At Wasser hält, eine blaue Flüssigkeit, aus der sich blaue salpetrige Säure abdestilliren lässt; wenn sie weniger Wasser hält, eine gelbe Flüssigkeit, Untersalpetersäure haltend. FRITZSCHE. — Nach PRIESTLEY (*Experim. and Observat.* 3, 121) wird starke Salpetersäure durch Aufnahme von Stickoxydgas erst gelb, dann orange, dann olivengrün, dann hellgrün und zuletzt grünblau; dabei nimmt das Volum und die Flüchtigkeit der Säure beträchtlich zu, und sie entwickelt einen dicken rothen Dampf*). — k. Die Zersetzung mit Ammoniak s. bei *salpetersaurem Ammoniak*.

3. Die Salpetersäure oxydirt bei gewöhnlicher Temperatur oder in der Siedhitze alle Metalle; nur das Silicium, Titan, Tantal, Platin, Rhodium und Iridium, und unter den gewöhnlichen Umständen auch das Gold, greift es nicht an; das gebildete Metalloxyd (mit Ausnahme von Scheel, Tellur, Zinn und Arsen) verbindet sich mit unzersetzt gebliebener Säure zu einem salpetersauren Salz, welches sich (mit Ausnahme des salpetersauren Antimonoxyds) in der Flüssigkeit löst, wofern sie wenigstens nicht zu concentrirt ist. — Hierbei verwandelt sich der Theil der Salpetersäure, welcher das Metall oxydirte, theils in Untersalpetersäure, theils in Stickoxydgas (*Schema* 24), Stickoxydulgas (*Schema* 25) oder Stickgas, oder, falls das Metall zugleich Wasser zersetzt, dessen Wasserstoff sich mit dem Stickstoff der Säure verbindet, in Ammoniak (*Schema* 85); so verhalten sich aufser dem Zinne nach KUHLMANN (*Ann. Pharm.* 27, 27) auch Zink, Kadmium und Eisen. — Welches dieser Producte entsteht, dieses hängt theils von der Affinität des Metalls zum Sauerstoff ab, theils von der Temperatur und Concentration der Säure.

Bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt sich die Salpetersäure mit Zinn unter heftiger Erhitzung in Zinnoxyd, Stick-Oxyd- und -Oxydul-Gas, Stickgas und Ammoniak; bringt man 1 Zinn in 16 Salpetersäure von 1,2 spec. Gewicht, so entwickelt sich, weil hier die Temperatur wegen des grofsen Säureüberschusses nicht über 33° geht, reines Stickoxydulgas, doch nicht viel; bei einem kleineren Verhältnisse der Säure, wobei die Erhitzung bis zu 44° geht, ist demselben Stickoxydgas beigemengt. — Salpetersäure von 1,2 spec. Gewicht, mit der 1- bis 3-fachen Wassermenge verdünnt, entwickelt mit Zink reines Stickoxydulgas; nicht verdünnt, liefert sie Stickoxydulgas, dem sich im Verhältniss, als die Erhitzung zunimmt, immer mehr Stickoxydgas beimengt. Salpetersäure von 1,2 spec. Gewicht, mit der 3fachen Wassermenge verdünnt, wirkt auf das Eisen in der Kälte nicht ein; bei 2facher Verdünnung entwickelt sie anfangs Stickoxydulgas mit wenig Stickoxydgas, am Ende blofs letzteres. PLEISCHL. — Kupfer entwickelt mit Salpetersäure von 1,217 spec. Gew. bei — 10° (wofern man diese Temperatur constant erhält) Stickoxydulgas mit wenig Stickoxydgas, MILLON; bei gewöhn-

---

*) Die Ueberführung der Salpetersäure in Untersalpetersäure durch Hindurchleiten von Stickoxydgas, und das Zerfallen der Untersalpetersäure durch Wasser in Salpetersäure und Stickoxydgas vermochte PRIESTLEY, BERTHOLLET, H. DAVY und THOMSON, die Untersalpetersäure nicht für eine unmittelbare Verbindung des Stickstoffs mit Sauerstoff, sondern für eine Verbindung der Salpetersäure mit Stickoxyd zu erklären.

licher Temperatur entwickelt es mit verdünnter Salpetersäure reines Stickoxydgas; steigt aber die Temperatur, oder ist die Säure concentrirter, so ist demselben Stickgas beigemengt. — Antimon, Wismuth, Blei, Quecksilber und Silber liefern Stickoxydgas und bei heifserer oder stärkerer Säure zugleich Stickgas.

Der Uebertritt des Sauerstoffes von der Salpetersäure an das Metall ist mit einer Wärmeentwicklung verknüpft, durch welche der anfangs langsamere Oxydationsprocess beschleunigt wird, und welche sich bisweilen bis zur Feuerentwicklung steigert. — Concentrirte Salpetersäure, auf erhitzte Eisenfeile, oder auf schmelzendes Wismuth, Zink oder Zinn gegossen, bewirkt Feuerentwicklung. Proust.

Salpetersäuredampf über glühende Metalle geleitet, liefert, wofern diese das Wasser zu zersetzen vermögen, Metalloxyd, Stickgas und Wasserstoffgas; wenn dies nicht der Fall ist, Metalloxyd, Stickgas und Wasser.

Woodhouse zeigte zuerst, dass einige Metalle, wie Zinn, Kupfer oder Silber in sehr concentrirter Salpetersäure unverändert bleiben, aber bei Wasserzusatz augenblicklich oxydirt werden. Die Umstände, unter welchen diese Anomalie und der sogenannte passive Zustand verschiedener Metalle eintritt, sind bereits (S. 212 bis 220) abgehandelt, wobei wahrscheinlich gemacht wurde, dass hierbei dünne Ueberzüge von Metalloxyd oder salpetersaurem Metalloxyd die Ursache sind, welche die weitere Einwirkung der Säure auf das Metall hindern. Hieran schliessen sich folgende Beobachtungen an:

Zinn wird von sehr concentrirter Salpetersäure auch beim Kochen nicht angegriffen. — Kochende concentrirte Salpetersäure löst keine Spur Blei oder Silber auf, so wie auch salpetersaures Bleioxyd oder Silberoxyd darin unlöslich ist. — Dagegen lösen sich in derselben starken Salpetersäure Zink, Wismuth, Kupfer und Quecksilber, wiewohl weniger leicht, als in verdünnter, weil ihre Salze auch in concentrirter Säure mehr oder weniger löslich sind. Aber mit Weingeist versetzte Salpetersäure wirkt schwach auf Wismuth, Zink und Kupfer und gar nicht auf Quecksilber, weil die Salze der erstern 3 Metalle wenig, die des Quecksilbers nicht in Weingeist löslich sind. Braconnot (*Ann. Chim. Phys.* 52, 286; auch *Pogg.* 29, 173).

Die Salpetersäure oxydirt vorzüglich nur dann die Metalle, wenn sie salpetrige Säure beigemischt enthält. Diese bildet zuerst unter Ausscheidung von Stickoxyd ein salpetersaures Salz, welches im Entstehen durch die Salpetersäure in salpetersaures Salz verwandelt wird. Die hierbei ausgeschiedene salpetrige Säure, so wie diejenige, welche aus der Salpetersäure durch das Hinzutreten des ausgeschiedenen Stickoxyds erzeugt wird, zersetzt sich mit neuen Mengen Metall in Stickoxyd und salpetrigsaures Metalloxyd u. s. f. Hierbei nimmt die Menge der salpetrigen Säure und damit auch die Wirkung immer mehr zu. [Obgleich die salpetrige Säure weniger Sauerstoff gebunden enthält, als die Salpetersäure, so scheint sie ihn desshalb leichter abgeben zu können, weil die Affinität des Wassers zu ihr geringer ist, als zur Salpetersäure. vgl. S. 140, oben.] — Bei — 18° wirkt 1fach oder 2fach gewässerte Salpetersäure (die frei von salpetriger ist), nicht auf das *Zink*, welches sich mit einer gelbweifsen, wohl die Wirkung hindernden Schicht bedeckt; diese scheint jedoch wenige Grade über — 18° löslich zu sein; denn sobald das Gefäfs aus der Kältemischung genommen wird, tritt heftige Wirkung ein. In einer Säure, welche 4 bis $4^1/_2$ At. Wasser hält, bleibt das Zink bei — 18° metallglänzend und unversehrt, aber bei 0° wird es heftig angegriffen. Noch schwächere Säure wirkt sogar bei — 18° ein. — Polirte *Eisen*kugeln bedecken sich in 1- bis 2-fach gewässerter Salpetersäure, die keine salpetrige hält, mit einer bald schwarzen, bald blauen oder blauen und gelben Schicht, welche die Eigenschaften des Eisenoxyd-

Oxyduls hat, wie es beim Anlaufen des Eisens entsteht, und sie sind jetzt auch von schwächerer Säure nicht angreifbar, aufser bei Temperaturerhöhung. Säure mit 4 oder 4½ At. Wasser lässt das Eisen metallglänzend und greift es nicht an, aufser beim Erwärmen. Noch schwächere Säure löst das Eisen, jedoch langsam, mit grüner Farbe [durch Stickoxyd, welches vom salpetersauren Eisenoxydul aufgenommen wird]. — Salpetersäure greift, wenn sie frei von salpetriger ist, das *Arsen* oder *Antimon* bei + 20° bei keiner Concentration an; nur die stärkste Säure wirkt ein wenig auf Antimon, aber ohne Aufbrausen. — *Wismuth* bleibt bei + 20° in 2fach gewässerter Salpetersäure, welche frei von salpetriger ist, metallglänzend; es wird heftig angegriffen von Säure, mit 4 oder 4½ At. Wasser; es hält sich dagegen in Säure von 1,108 spec. Gewicht; hier leitet Erwärmung oder Durchleiten von Stickoxydgas die Wirkung ein, welche aber durch Eintauchen in die Kältemischung oder durch Zusatz von Eisenvitriol wieder aufgehoben wird. — *Zinn* verhält sich dem Wismuth ähnlich. — Säure von 1,07 spec. Gew., die keine salpetrige hält, greift bei + 20° das *Kupfer* nicht an (erwärmte Säure von 1,07 spec. Gewicht oder stärkere wirkt ein); so wie man Stickoxydgas hindurchleitet, oder einige Tropfen salpetersaures Kali zufügt, erfolgt die Lösung; je mehr man zufügt, desto heftiger ist die Wirkung. Hat man die Wirkung durch Stickoxydgas eingeleitet, und fügt Eisenvitriol hinzu, welches das Stickoxyd bindet, so hört die Auflösung augenblicklich auf. Sauerstoff-, kohlensaures oder Stickoxydul-Gas, die man durch die Säure von 1,07 spec. Gew. leitet, oder kohlensaure Salze und Chlorkalk, die man hinzufügt, leiten die Auflösung nicht ein. Hat man die Wirkung durch Zufügen von salpetrigsaurem Kali eingeleitet, so hört sie bei jedesmaligem Eintauchen in eine Kältemischung, wobei die Säure zu erstarren beginnt, auf, sie stellt sich jedesmal wieder ein, wenn das Gefäfs an der Luft allmälig wieder die Temperatur von 20° annimmt, ein Beweis, dass Stickoxydgas oder salpetrigsaures Kali nicht durch Wärmeentwicklung die Lösung einleiten. Säure von 1,552 spec. Gew., welche etwas weniger als 1 At. Wasser hält, greift das Kupfer bei + 20° nicht an. Säure, welche 1 bis 4½ At. Wasser hält, wirkt bei + 20° heftig ein, aber nicht bei — 18°. Hier bedeckt sich das Kupfer in der einfach gewässerten Säure, welche eine blassgrüne Farbe annimmt, mit einer bläulichen Cruste, welche jetzt auch bei + 20° die Wirkung der Säure hindert, und welche nicht in starker Säure, aber leicht in Wasser löslich ist. In der Säure mit 4 oder 4½ At. Wasser bleibt das Kupfer bei — 18° metallglänzend; aber so wie man das Gefäfs aus der Kältemischung zieht, bedeckt es sich mit einer bläulichen Schicht, ohne dass eine weitere Wirkung eintritt, aufser bei wiederholtem Schütteln. Salpetersäure von 1,217 spec. Gew. fängt schon bei — 10° auf das Kupfer zu wirken an, und Säure von 1,108 bei — 2°. — Das Silber und Quecksiber verhält sich dem Kupfer ähnlich. Das Quecksilber wird von einfach gewässerter Salpetersäure selbst in der Kältemischung völlig, nur weit langsamer, als bei 20° oxydirt, wiewohl sich ein unlösliches Product bildet, wohl wegen der Beweglichkeit des Quecksilbers; in verdünnter reiner Säure hält es sich, aufser beim Erwärmen oder Zusatz von salpetrigsaurem Kali. Das Silber bedeckt sich in stärkerer reiner Säure mit einer bald weifsen, bald grauen Rinde, welche die weitere Wirkung hindert, in Säure, welche 4½ At Wasser hält, löst es sich nur bei höherer Temperatur oder bei Zusatz von salpetrigsaurem Kali. Millon.

4. Die meisten organischen Verbindungen erhitzen sich heftig mit der concentrirten Salpetersäure, oft bis zum Entzünden, so die Oele, Weingeist, Kohle. Die Salpetersäure wird hierbei in Salpetergas, auch oft in Stickgas verwandelt.

Die Salpetersäure verbindet sich ferner: b. Mit Wasserstoffhyperoxyd und Wasser (S. 532 und *Ann. Chim. Phys.* 8, 306 u. 9, 94). — d. Mit Untersalpetersäure und Wasser. — c. Mit Salzsäure und Wasser.

e. Mit den salzfähigen Grundlagen bildet sie die *salpetersauren Salze*, die *Salpeter im Allgemeinen, Nitrates, Azotates*. Man erhält diese theils durch Aussetzen stickstoffhaltiger organischer Körper, mit einer stärkern salzfähigen Basis gemengt, an die Luft (S. 801); theils durch unmittelbare Verbindung der Salpetersäure mit der Basis, der kohlensauren Basis, oder dem sich auf Kosten der Säure oxydirenden Metalle. — Concentrirte Salpetersäure zersetzt nicht das durch Schmelzen entwässerte kohlensaure Natron, das kohlensaure Bleioxyd und selbst beim Kochen nicht den kohlensauren Baryt und Kalk, ohne Zweifel, weil die salpetersauren Salze dieser Basen in starker Salpetersäure unlöslich sind, und das zuerst erzeugte Salz das übrige als eine Cruste schützt; dagegen zersetzt es leicht das kohlensaure Kali, weil das salpetersaure Kali sich leicht in concentrirter Salpetersäure löst. BRACONNOT. Mit Weingeist gemischte Salpetersäure zersetzt nicht das kohlensaure Kali, langsam das kohlensaure Natron, Baryt oder Bittererde, rasch den kohlensauren Strontian oder Kalk, PELOUZE (*Ann. Chim. Phys.* 50, 434; auch *Pogg.* 26, 343); weil salpetersaurer Strontian oder Kalk leicht in Weingeist löslich sind, während salpetersaures Kali aus seiner Auflösung in Salpetersäure durch Weingeist gefällt wird. Selbst auf Kalihydrat wirkt mit viel Aether gemischte Salpetersäure nur beim Erhitzen oder Schütteln ein. BRACONNOT (*Ann. Chim. Phys.* 52, 286; auch *Pogg.* 29, 173). — Die salpetersauren Salze haben meistens einen kühlenden Geschmack.

In der Glühhitze werden alle salpetersaure Salze zersetzt; einige salpetersaure Metalloxyde geben anfangs ziemlich reines Sauerstoffgas, und verwandeln sich dadurch in salpetrigsaure Salze; dann Sauerstoffgas mit Stickgas gemengt (Kali); andere, welche die Salpetersäure minder fest halten, geben Sauerstoffgas und Untersalpetersäure (Bleioxyd); noch andere verlieren noch leichter, zugleich mit dem Wasser, die Salpetersäure in unzersetzter Gestalt (Alaunerde). Die Basis bleibt theils unverändert (Bleioxyd), theils noch mehr oxydirt (Manganoxydul), theils zu Metall reducirt (Silber) zurück. — Das salpetersaure Ammoniak zeigt noch ein besonderes Verhalten. — Brennbare nichtmetallische und metallische Körper zersetzen die salpetersauren Salze gewöhnlich erst in der Glühhitze, unter lebhafter, oft mit Explosion verbundener Feuerentwicklung, sofern sich der Stickstoff der Salpetersäure in Gasgestalt entwickelt, und durch die beim Uebertreten des Sauerstoffs von der Salpetersäure auf den brennbaren Körper entbundene Hitze einen hohen Grad von Elasticität erhält. Kohle, Boron, Phosphor, Schwefel, Eisen, Zink, Zinn u. s. w. Der durch den Sauerstoff der Salpetersäure oxydirte Körper vereinigt sich oft, wenigstens zum Theil, mit der zurückbleibenden Salzbasis. Phosphor verpufft mit

einigen salpetersauren Salzen schon durch den Schlag; Zinn zersetzt einige schon in der Kälte. — Hydrothiongas, durch die Lösung einiger salpetersauren Salze, wie des Baryts, geleitet, zersetzt sich mit ihrer Säure, besonders beim Erwärmen, in Schwefel, Schwefelsäure und Ammoniak. JOHNSTON.

Ueberschüssige Salzsäure zersetzt sich mit salpetersauren Salzen in Chlormetall (oder salzsaures Salz), Untersalpetersäure und Chlor. (*Schema* 98; $KO, NO^5 + 2 HCl = KCl + 2 HO + NO^4 + Cl$). Daher ertheilen salpetersaure Salze (wie auch selen-, iod-, brom- und chlor-saure) der Salzsäure das Vermögen, Blattgold in der Wärme aufzulösen. — Die salpetersauren Salze werden in der Kälte durch die Schwefelsäure, bei wenig erhöhter Temperatur durch die Phosphorsäure, Arsensäure und Flusssäure, in der Glühhitze auch durch die Boraxsäure und oft auch durch die Kieselerde zersetzt, welche sich der Salzbasen bemächtigen. Die gepulverten salpetersauren Salze entwickeln daher mit Vitriolöl den Geruch nach Salpetersäure, und beim Erhitzen mit gepulvertem zweifach schwefelsauren Kali gelbrothe Dämpfe. Sie entwickeln, mit Kupferfeile gemengt, beim Erwärmen mit mäfsig verdünnter Schwefelsäure, unter Bildung einer grünblauen Auflösung, Stickoxydgas, welches mit der Luft des Gefäfses gelbrothe Dämpfe von Untersalpetersäure erzeugt. — Die concentrirte Lösung eines salpetersauren Salzes, mit dem 10fachen Volum Vitriolöl gemischt, und abgekühlt, gibt beim Zumischen oder Darübergiefsen von concentrirter Eisenvitriollösung an der Berührungsfläche eine rosenrothe, purpurrothe, violette oder schwarzbraune Färbung, je nach der Menge des salpetersauren Salzes; aber auch Spuren desselben geben noch eine rothe Färbung. DESBASSINS DE RICHEMONT (*J. Chim. med.* 11, 11, 507), WACKENRODER (*Ann. Pharm.* 18, 158). — Die Lösung der salpetersauren Salze, mit Vitriolöl und wenig schwefelsaurer Indigtinctur gemischt, führt beim Erhitzen die blaue Farbe derselben in Gelb über; diese Entfärbung tritt ein, wenn die Salpetersäure $1/_{240}$, und beim Zusatz von Kochsalz, wenn sie nur noch $1/_{500}$ der Lösung beträgt, LIEBIG (*Schw.* 49, 257); man kann auch über dem zu erhitzenden Gemenge von salpetersaurem Salz und Vitriolöl in der Röhre einen mit Indiglösung getränkten Papierstreifen anbringen. (Auch chlorsaure Salze und ähnliche entfärben unter diesen Umständen den Indig). — Ihre wässrige Lösung mit Lackmustinctur, dann mit etwas Vitriolöl versetzt, röthet das Lackmus, ohne es zu entfärben, aufser bei Gegenwart von viel Chlormetall (Unterschied von chlorsauren Salzen). VOGEL, Sohn (*J. pr. Chem.* 23, 507). — Vitriolöl (3 Gramm) mit einigen Tropfen der Auflösung eines salpetersauren Salzes gemischt, nimmt beim Umrühren mit etwas Brucinpulver eine blutrothe Färbung an, die allmälig in Gelb übergeht, so lässt sich 1 Th. Salpetersäure in 10000 Th. Auflösung entdecken; Narcotin ist eben so empfindlich; hier geht der rothen Färbung eine gelbe voraus, und die rothe Färbung ist bleibender. BERTHEMOT (*J. Pharm.* 27, 560); bringt man in eine Auflösung von einigen Gran Narcotin in 10 Tropfen Vitriolöl ein gepulvertes salpetersaures Salz, so umgibt es sich mit einem rothen Ring; aber chlorsaure Salze und ähnliche geben dieselbe Röthung. MIALHE (*J. Pharm.* 22, 585).

Die salpetersauren Salze sind, mit Ausnahme der basischen, sämmtlich in Wasser auflöslich.

f. Mit einigen organischen Körpern.

Rauchende Salpetersäure, salpetrige Salpetersäure, Spiritus nitri fumans. — Als ein Gemisch von Salpetersäure, welche wenig Wasser hält, mit Untersalpetersäure zu betrachten. — Entsteht beim Vermischen von Untersalpetersäure mit concentrirter Salpetersäure oder beim Durchleiten von Stickoxydgas durch dieselbe. 1 Theil einfach gewässerte Salpetersäure löst nach MITSCHERLICH (*Pogg.* 18, 157) $\frac{1}{2}$ Th. Untersalpetersäure auf. Wird in concentrirter Gestalt erhalten durch Destilliren von 2 Th. (2 At.) Salpeter mit 1 Th. (1 At.) Vitriolöl, oder mit etwas mehr rauchendem Vitriolöl; dessgl. nach MITSCHERLICH durch Destillation von Salpeter mit zweifach schwefelsaurem Kali. Bei 2 At. Salpeter auf 1 At. Vitriolöl geht zuerst die Hälfte der Salpetersäure als Hydrat über; dann die andere Hälfte erst bei starker, beinahe bis zum Glühen zu steigernder Hitze, gröfstentheils in Sauerstoffgas und Untersalpetersäuredampf zersetzt; letzterer wird von der Salpetersäure in der Vorlage absorbirt, das Sauerstoffgas entweicht (S. 803). Bei dichter Verschliessung des Destillirapparats würde Explosion erfolgen.

Gelbrothe Flüssigkeit, noch dunklere gelbrothe Dämpfe von Untersalpetersäure ausstofsend; von 1,536 spec. Gewicht; gefriert bei — 49° zu einer sehr dunkelrothen Masse.

Destillirt man sie theilweise, so gehen in die mit Kältemischung umgebene Vorlage 2 Schichten über; die obere ist Untersalpetersäure, die untere ist wieder rauchende Salpetersäure; beide mischen sich nicht beim Schütteln. MITSCHERLICH (*Pogg.* 15, 618). — Wird durch wenig Wasser, unter Entwicklung von Stickoxydgas olivengrün, durch mehr blassblau, durch noch mehr farblos. Beim Zusatz von Vitriolöl zu der entfärbten Flüssigkeit erscheinen nach GAY-LUSSAC diese Farben in der umgekehrten Ordnung wieder. — Ein Alkali liefert mit rauchender Salpetersäure unter Stickoxydentwicklung salpetersaures Salz und auch wohl salpetrigsaures. — Die rauchende Säure ist viel geneigter, Sauerstoff an andere Körper, unter starker Wärme- und Feuer-Entwicklung abzutreten, als die eben so concentrirte reine Salpetersäure.

Anhang.

Atmosphärische Luft.

Da die gemeine Luft nach dem (S. 20—22) aufgestellten Grundsatze nur als ein Gemenge von Sauerstoffgas, Stickgas und andern Gasen, und nicht als eine chemische Verbindung angesehen werden kann, so macht sie mehr einen Gegenstand der Atmosphärologie und der analytischen Chemie (sofern Gemenge elastischer Flüssigkeiten nur durch chemische Mittel getrennt werden können), als der reinen Chemie aus.

Eigenschaften. Farblos. 1 Liter Luft, von Wasserdampf und Kohlensäure befreit, wiegt bei 0° und 0,76 Meter Luftdruck nach BIOT u. ARAGO 1,2991, nach DUMAS u. BOUSSINGAULT 1,2995 Gramm; da nun 1 Liter Wasser bei + 4° (dem Puncte seiner gröfsten Dichtigkeit) 1000 Gramm wiegt, so ist die Luft bei 0° und 0,76 M. Luftdruck 770mal leichter als das Wasser bei + 4° (S. 250 - 251). — In Masse vielleicht blau; geschmack- und geruch-los; zum Athmen tauglich; das Verbrennen der Körper unterhaltend.

Gemengtheile. Die Luft ist ein Gemenge von Stickgas und Sauerstoffgas nach einem fast unveränderlichen Verhältnisse; diesem sind gewöhnlich kleine und veränderliche Mengen von kohlensaurem Gas und Wasserdampf beigemengt, und bisweilen noch einige andere theils unorganische, theils organische Materien.

Stickgas und Sauerstoffgas. Der Theil der analytischen Chemie, welcher die Bestimmung des Sauerstoffgasgehaltes in der Luft lehrt, wird

die *Eudiometrie* oder *Luftgüteprüfungs-Lehre* genannt, weil man sonst irrig glaubte, die Salubrität der Luft hänge von ihrem Sauerstoffgasgehalt ab. Die zu der Bestimmung der Sauerstoffgasmenge dienenden Apparate sind die *Eudiometer* oder *Luftgütemesser*; in ihnen wird der Luft durch verschiedene Substanzen der Sauerstoff entzogen; aus der hierdurch bewirkten Volumverminderung oder auch Gewichtsverminderung der Luft berechnet man das Verhältniss zwischen Stickgas und Sauerstoffgas.

1. *Eudiometer von* DUMAS *u* BOUSSINGAULT. — Man pumpt eine Glaskugel luftleer, wägt sie, schraubt sie an eine ebenfalls gewogene, luftleer gepumpte Glasröhre, welche aus dem Oxyde durch Wasserstoffgas reducirtes Kupfer enthält, erhitzt die Röhre zum Glühen, öffnet den einen Hahn der Röhre, so dass die äufsere Luft (die man jedoch zuvor durch Kalihydrat und Vitriolöl streichen lässt, um sie von Kohlensäure und Wasser zu befreien) in dieselbe treten kann. Hierauf öffnet man auch den andern Hahn der Röhre, so wie den der Glaskugel, in welche das Stickgas der Luft rasch eindringt, während ihr Sauerstoffgas vom glühenden Kupfer völlig verschluckt wird. Man schliefst hierauf alle 3 Hähne, schraubt die Röhre von der Glaskugel ab, wägt Röhre und Kugel, pumpt beide leer und wägt sie wieder. Die Differenz des Gewichtes von Röhre und Kugel vor und nach dem Auspumpen zeigt die Stickgasmenge an; die Gewichtszunahme, die die Röhre durch die Oxydation des Kupfers erhalten hat, gibt die Menge des Sauerstoffes, der mit dem Stickgas gemengt war. DUMAS u. BOUSSINGAULT (*Compt. rend.* 12, 1005; auch *Ann. Chim. Phys.* 78, 257; Ausz. *Pogg.* 53, 391).

2. *Eudiometer von* BRUNNER. — Man füllt eine 3 Fufs lange Röhre halb mit gelöschtem Kalk, halb mit Amianth, welcher mit Vitriolöl befeuchtet ist, um der hindurchgehenden Luft die Kohlensäure und das Wasser zu entziehen; die Röhre ist am einen Ende offen, um die Luft hineinzulassen, am andern mit der zweiten Röhre verbunden. Diese ist da, wo sie in die erste Röhre passt, eng, geht hierauf in einen erweiterten, 4 Zoll langen, 4½ Linie weiten Theil über, dann wieder in einen engeren, ungefähr 6 Zoll langen. Man füllt diesen engeren und die daran stofsende Hälfte des weitern Theils mit gezupfter Baumwolle, die man durch Erwärmen und Ausziehen der Luft von aller Feuchtigkeit befreit, schiebt in die andere, der ersten Röhre zunächst befindliche Hälfte des erweiterten Theils 1 Gramm gut getrockneten Phosphor, nebst etwas Amianth, der bestimmt ist, die durchströmende Luft zu vertheilen, dass alle Theile derselben mit dem Phosphor in Berührung kommen; erwärmt den Phosphor bis zum Schmelzen, verbreitet ihn durch Drehen der Röhre über ihre Oberfläche, verbindet dann die zweite Röhre an der Phosphor-Seite mit der ersten, an der Baumwollen-Seite mit einem Aspirator, welcher Oel hält, erhitzt den Phosphor bis zum Schmelzen, und lässt aus dem Aspirator ungefähr 4 Unzen Oel abfliefsen. Hierdurch wird die Baumwolle mit phosphoriger Säure durchdrungen, welche bestimmt ist, bei dem nachherigen Versuche der Luft ihr den letzten Antheil von Sauerstoff zu entziehen. Hierauf schliefst man den Aspirator, wägt die zweite Röhre, verbindet sie wieder mit der ersten Röhre und dem Aspirator und beginnt den Versuch, wobei man den Phosphor erwärmt, den mit Baumwolle gefüllten Theil durch Umgebung mit feuchtem Fliefspapier abkühlt und das Oel nur tropfenweise abfliefsen lässt. Das Volum des abgelaufenen Oels gibt das Volum des in den Aspirator getretenen Stickstoffes unmittelbar an; die Gewichtszunahme der zweiten Röhre zeigt das Gewicht des vom Phosphor absorbirten Sauerstoffgases an, und aus dem Gewicht wird das Volum desselben berechnet. Anfangs wandte BRUNNER statt des Phosphors erhitztes Eisen an. BRUNNER (*Pogg.* 27, 1; 31, 1; ferner *Ann. Chim. Phys.* 78, 305).

3. *Eudiometer von* SAUSSURE. In einem Kolben von ungefähr 200 C.C. Meter Inhalt, mit einer metallischen Schraube fest verschliefsbar,

bringt man Bleischrot (wovon 80 bis 100 Körner auf 1 Gramm gehen), mit $^{1}/_{17}$ Wasser befeuchtet, und schüttelt es mit der eingeschlossenen Luft 3 Stunden lang, bis das zuerst gelbe Bleioxyd durch Beimengung metallischen Bleies grau wird. Nachdem der Kolben auf seine frühere Temperatur gebracht ist, öffnet man unter Wasser; das Volum des eintretenden Wassers zeigt das Volum des absorbirten Sauerstoffs, so wie der Kohlensäure an; das des Stickgases wird unmittelbar gemessen. SAUSSURE (*N. Bibl. univ.* 2, 170; auch *Pogg.* 38, 171; *Ann. Pharm.* 19, 51).

4. *Eudiometer von* GAY-LUSSAC. — Man bringt in die zu untersuchende Luft eine mit verdünnter Schwefelsäure befeuchtete Kupferplatte, welche, wenn man die Säure darauf bisweilen erneuert, in einigen Stunden alles Sauerstoffgas verschluckt. GAY-LUSSAC (*Ann. Chim. Phys.* 62, 219).

5. *Eudiometer von* BERTHOLLET, PARROT. — Man entzieht einem bekannten Volum von in einem Gefäfse befindlicher Luft das Sauerstoffgas durch langsam verbrennenden Phosphor, bis er keinen Nebel mehr erzeugt, und im Dunkeln nicht mehr leuchtet. Das übrige Gas ist Stickgas. BERTHOLLET *J. polytechn.* 3, 274; auch *Scher. J.* 4, 588); PARROT *Gilb.* 10, 198); BÖCKMANN (*Gilb.* 11, 61). — BERTHOLLET (*Statique chim.* 1, 514) nahm an, das zurückbleibende Stickgas sei durch aufgenommenen Phosphor um $^{1}/_{40}$ ausgedehnt, daher man so viel von seinem Volum abzuziehen habe; aber nach BRUNNER (*Pogg.* 31, 2) bewirkt der Phosphor keine Ausdehnung des Stickgases, weil die Menge des sich bei gewöhnlicher Temperatur bildenden Phosphordampfs zu unbedeutend ist. Hält ein auf Sauerstoffgasgehalt zu prüfendes Gasgemeng solche Gase und Dämpfe, welche die langsame Verbrennung des Phosphors hindern (S. 567), so eignet sich diese Methode nicht, GRAHAM (*Schw.* 57, 235); eben so wenig passt sie bei Gegenwart von wässrigem Kali (durch welches etwa zuvor Kohlensäure entzogen wurde), weil dieses mit dem Phosphor Phosphorwasserstoffgas entwickelt. VIOLA (*J. Pharm.* 13, 102).

6. *Eudiometer von* ACHARD, REBOUL *und* SEGUIN. — Die in einem Gefäfse enthaltene Luft wird durch rasch verbrennenden Phosphor ihres Sauerstoffgehaltes beraubt. Man lässt z. B. in einer mit Quecksilber gefüllten Glasröhre ein Stück Phosphor aufsteigen, hierauf, während man den Phosphor durch eine an die Röhre gehaltene Kohle erhitzt, eine gemessene Menge Luft in Blasen hinzutreten, und misst nach dem Erkalten das übrige Stickgas; Apparate, in welchen der verbrennende Phosphor sogleich mit sämmtlicher Luft in Berührung kommt, springen leicht. ACHARD (Dessen *physik. chem. Abhandl.* 1, 327); REBOUL (*Ann. Chim.* 13, 38); SEGUIN (*Ann. Chim.* 9, 293; auch *Crell. Ann.* 1794, 2, 453); BISCHOF (*Schw.* 37, 168).

7. *Eudiometer von* SCHEELE *und* DE MARTY. — Das Sauerstoffgas wird durch $^{1}/_{4}$ bis $^{1}/_{2}$stündiges Schütteln der Luft mit einer wässrigen Lösung von Ein- oder Mehr-fach-Schwefelkalium oder von Fünffach-Schwefelcalcium (durch Kochen von Schwefel mit Kalk und Wasser erhalten) entzogen. Die Lösung muss entweder kalt bereitet sein, oder, wenn bei der Bereitung Hitze angewandt, und dadurch das vom Wasser aus der Luft absorbirt gewesene Stickgas ausgetrieben wurde, nach dem Erkalten mit Luft geschüttelt werden, damit sie sich wieder mit Stickgas sättige, und keins aus der damit zu prüfenden Luft aufnehme. Die Verminderung des Volums gibt genau die Sauerstoffmenge an. SCHEELE (über Luft und Feuer, 64); DE MARTY (*Scher. J.* 8, 63; auch *Gilb.* 19, 389; fernr *N. Gehl.* 4, 146; auch *Gilb.* 28, 422); GUYTON MORVEAU (*J. polytechn.* 2, 166); v. HUMBOLDT u. GAY-LUSSAC (*Gilb.* 20, 42); HOPE (*Gilb.* 19, 385).

8. *Eudiometer von* VOLTA. — Man lässt zu einer abgemessenen Menge Luft in der graduirten *Verpuffungsröhre* über Wasser oder Quecksilber eine abgemessene Menge (wenigstens das halbe, höchstens das gleiche Volum betragend) reines Wasserstoffgas treten, bewirkt die Verpuffung

durch den elektrischen Funken, misst den aus sämmtlichem Stickgas und dem überschüssigen Wasserstoffgas bestehenden Gasrückstand, und zieht sein Volum von dem Volum der Luft + dem des Wasserstoffgases vor der Verpuffung ab; die Differenz, mit 3 getheilt, gibt das Volum des in der geprüften Luft enthalten gewesenen Sauerstoffgases. VOLTA (*Brugnat. Annali di Chimica* 1, 171; 2, 161; 3, 36), HUMBOLDT u. GAY-LUSSAC (*A. Gehl.* 5, 45; auch *Gilb.* 20, 38), A. BERTHOLLET (*Gilb.* 34, 452), GAY-LUSSAC (*Ann. Chim. Phys.* 66, 443; auch *J. pr. Chem.* 14, 61). — Statt durch den elektrischen Funken, kann man auch das Gemenge von Luft und Wasserstoffgas durch einen knäuelförmig gewundenen Platindrath entzünden, der durch eine galvanische Batterie zum Glühen gebracht wird. GROVE (*Phil. Mag. J* 19, 99). — Auch kann man das Gemenge durch fein vertheiltes Platin zur langsamen Verbindung bringen, welche Methode auch bei Gasgemengen passt, die höchst wenig Sauerstoffgas halten, daher durch den elektrischen Funken nicht verpuffen. Sie hat auch den Vorzug, dass sich bei ihr kein Stickgas zu Ammoniak verdichtet, was beim Verpuffen der Fall ist. Hierzu dienen Platin-Thonkugeln (S. 482, oben), an einem Platindrath in das Gemenge geschoben, oder Platinschwamm in einer kleinen umgekehrten Capsel mittelst eines Draths in das Gemenge geschoben, so dass der Schwamm nicht nass wird; oder man bringt das gemessene Gasgemenge in eine Röhre, deren Oberfläche mit fein vertheiltem Platin überzogen ist. DÖBEREINER (*Gilb.* 74, 272; *Schw.* 47, 122; *Kastn. Arch.* 9, 341; *J. pr. Chem.* 15, 284), PLEISCHL (*Schw.* 39, 150 u. 204), TURNER (*Ed. Phil. J.* 11, 99; auch *Pogg.* 2, 210), DEGEN (*Pogg.* 27, 557).

9. *Eudiometer von* FONTANA. — Von PRIESTLEY zuerst angewandt. Man fügt in einer graduirten Röhre über Wasser zu 100 Maafs Luft 100 Maafs Stickoxydgas, und misst die Abnahme des Volums. Gewöhnlich verschwinden von den 200 Maafsen des Gemenges 80 bis 90 Maafs. Da sich jedoch das Stickoxyd mit verschiedenen Mengen von Sauerstoff verbinden kann, sofern 4 Maafs Stickoxyd mit 1 Maafs Sauerstoffgas salpetrige Säure, mit 2 M. Untersalpetersäure und mit 3 M. Salpetersäure erzeugen, und da sich bald mehr diese, bald mehr jene Verbindung bildet, jenachdem das Stickoxydgas mehr oder weniger über das Sauerstoffgas überschüssig ist, jenachdem man die Luft oder das Stickoxydgas zuerst in die Röhre bringt, jenachdem die beiden Gase schneller oder langsamer zusammentreten, je nach der Weite der Röhre, jenachdem man schüttelt oder nicht, je nach der Temperatur u. s. w., so bleibt dieses Eudiometer, aller angebrachten Verbesserungen ungeachtet, das unsicherste, und hat früher, als man sich desselben vorzugsweise bediente, höchst unrichtige Angaben über den Gehalt der Luft an Sauerstoffgas, der je nach Winden, Jahreszeiten, Salubrität u. s. w. beträchtlich variiren sollte, veranlasst. Nach SCHERER sollte man von dem verschwundenen Gasvolum $\frac{1}{5}$ auf Rechnung des Sauerstoffgases schreiben, nach INGENHOUSS $\frac{10}{45}$, nach GAY-LUSSAC, wofern man ein weites Mischgefäfs anwendet, und nicht schüttelt, $\frac{1}{4}$, nach v. HUMBOLDT $\frac{10}{36}$, nach LAVOISIER $\frac{100}{272}$ bis $\frac{100}{383}$, nach PRIESTLEY $\frac{100}{279}$, nach HILDEBRANDT $\frac{1}{3}$ und nach DALTON $\frac{1000}{2714}$ bis $\frac{1000}{4428}$. vgl. FONTANA (*Descrizione ed usi di alcuni strumenti per misurare la salubrità dell' aria. Firenze* 1770); INGENHOUSS (*Crell chem. J.* 1, 215); LAVOISIER (*Crell Ann.* 1788, 2, 426); CAVENDISH (*An account of a new eudiometer. Lond.* 1783; auch *Phil. Transact.* 1783); v HUMBOLDT (*Versuch einer Zerlegung des Luftkreises;* ferner: *Scher. J.* 1, 263; 3, 88 u. 146); DALTON (*Gilb.* 27, 369); GAY-LUSSAC (*N. Gehl.* 9, 455; auch *Gilb.* 36, 37).

10. *Eudiometer von H.* DAVY. — Mit Stickoxydgas gesättigte Eisenvitriollösung dient zur Absorption des Sauerstoffgases. Da sich dem übrigbleibenden Stickgas leicht etwas Stickoxydgas aus der Lösung beimischt, so hat man dieses durch Schütteln mit Eisenvitriollösung fort-

zuschaffen. H. DAVY (*Gilb.* 19, 394). Da die Flüssigkeit durch Zersetzung des Stickoxyds auch etwas Stickgas entwickelt, so gibt diese Methode den Stickstoffgehalt zu grofs an. BERZELIUS.

Ueber Eudiometer überhaupt: DALTON (*Phil. Mag. J.* 12, 158).

Bei den Methoden, welche längere Zeit erfordern, in welcher sich Temperatur und Luftdruck ändern können, sind die nöthigen Correctionen vorzunehmen.

Zufolge der Untersuchungen von DUMAS u. BOUSSINGAULT, BRUNNER u. A. lässt es sich als ausgemacht annehmen, dass die von Kohlensäure und Wasser befreite Luft in 100 Gewichtstheilen 23 Th. Sauerstoffgas und 77 Th. Stickgas, und in 100 Maafsen 20,8 M. Sauerstoffgas und 79,2 M. Stickgas hält, und dass sich dieses Verhältniss nur höchst wenig, jedenfalls nicht um 1 Procent ändert. Die Verschiedenheit von Jahren, Jahrszeiten, Winden, Witterungen, der Gegenden der Erde und der Höhen der Luft und der Salubrität der Luft hat geringen oder keinen Einfluss. Ein grofser Theil der von einzelnen Chemikern erhaltenen Abweichungen ist aus mangelhaften Methoden oder Beobachtungsfehlern zu erklären.

DUMAS u. BOUSSINGAULT (*Compt. rend.* 12, 1005, auch *Ann. Chim. Phys.* 78, 257; ferner *Ann. Chim. Phys.* 78, 291) fanden im Jahr 1841 in 100 Gewichtsth. von Wasserdampf und Kohlensäure befreiter Luft des Jardin des Plantes zu Paris folgende Mengen Sauerstoff; daneben befinden sich die Mengen von Sauerstoff, welche an denselben Tagen BRUNNER in der Luft zu Bern und MARTINS u. BRAVAIS in der Luft des Faulhorns, 2683 Meter über dem Meere fanden.

	Barometer.	Temperatur.	Wind.	Wetter.	Paris.	Bern.	Faulhorn.
27. April.	0,7595 M.	23°	S.	schön	22,92		
28. —	0,7583 ,,	25	SO.	schön	23,06		
29. —	0,7576 ,,	27	NO.	schön	23,03		
29. Mai.	0,7579 ,,	17,4	N.	Regen	23,01		
20. Juli.	0,7339 ,,	19	S.	Regen	23,00	23,00	22,96
21. —	0,7520 ,,	14,7	SW.	schön	23,00	22,89	23,09
24. —	0,7582 ,,	17,8	NNW.	bedeckt	23,08	22,97	22.91
20. Sept.	0,7589 ,,	22,6	N.	schön	23,07	7. Aug.	22,97
22. —	0,7512 ,,	21	SSW.	bedeckt	22,89		

Mittel d. Sauerstoffmenge in 100 Gewichtsth. Luft 23,07.

VERVER fand in der Luft von Groningen 22,998 Gewichtstheile Sauerstoff; — MARIGNAC (*Compt. rend.* 14, 379) in der von Genf 22,98; — LEVY in der Landluft von Kopenhagen 22,998, in der Seeluft dicht über dem Meere 22,575, in der Seeluft 35 Fufs über dem Meere 23,016, also ist die Luft dicht über dem Meere ärmer an Sauerstoff. — STAS (*Compt. rend.* 14, 570) erhielt (in Brüssel?) in 12 Versuchen 23,04 bis 23,08, aber in einem, zu einer andern Zeit eben so genau angestellten 23,11 und in einem andern 23,14.

BERTHOLLET (*Gilb.* 5, 349) fand in Kairo und in Paris in 100 Maafsen Luft beinahe 22 M. Sauerstoffgas; — SAUSSURE in Genf (*Gilb.* 1, 508) 21 bis 22 Maafs, und bei seinen neueren Versuchen mit Eudiometer 3) 20,6 Maafs; — DE MARTY (*Gilb.* 19, 389) in Katalonien bei jedem Winde, Wetter, Barometerstand und bei jeder Jahrszeit, auch bei Morästen und Sümpfen, und an Orten, wo sich mehrere Menschen aufhalten, 21 bis nicht ganz 22 Maafs; — H. DAVY (*Gilb.* 19, 394) zu Bristol und andern Orten Englands, auch auf dem Meere an der Westküste Englands bei Westwind, so wie in Luft, welche von der Küste von Guinea her geschickt worden war, 21 Maafs; — BERGER (*Gilb.* 19, 412) auf dem Jura, auf den Gebirgen und in den Thälern Savoyens, auf den

dortigen Gletschern und im Walliser Thal 20,3 bis 21,65 Maafs; — CONFIGLIACHI (*Schw.* 1, 144) auf dem Simplon, Mont Cenis und andern Bergen der Alpen 21, über sumpfigen Wiesen 21, über Reisfeldern 20,8, in verschlossenen Orten 20,3 Maafs; — GAY-LUSSAC u. v. HUMBOLDT in Paris bei jeder Witterung und Jahrszeit 20,9 bis 21,1 Maafs; — GAY-LUSSAC (*Gilb.* 20, 33) 6636 Meter über der Oberfläche der Erde, so wie in Paris selbst 21,49 Maafs; — A. VOGEL u. KRÜGER (*Gilb.* 66, 94) über der Ostsee 20,59 Maafs; — HERMBSTÄDT (*Schw.* 32, 281) im April am Ufer der Ostsee 5 Fufs über der See 21,5, und 16 Fufs über ihr 20,5 M., während die Luft vom Lande 20 Maafs Sauerstoffgas hielt (woraus er schliefst, dass das Meerwasser Sauerstoffgas entwickelt); — DALTON (*Ann. Phil.* 26, 304) in England gewöhnlich 20,7 bis 20,8, seltener 21, und am 8. Januar 1825, bei 30,9 Zoll engl. Barometer und Nordostwind, als Höchstes, 21,15 Maafs. Aus folgenden neueren Beobachtungen, bei welchen gleichzeitig Luft von einem höheren und einem niedreren Orte untersucht wurde, zieht DALTON (*Phil. Mag. J.* 12, 397) den Schluss, dass die Luft in der Höhe etwas weniger Sauerstoffgas halte, als in der Tiefe, jedoch wegen der beständigen Mengung der Luft durch Wind u. s. w. der Unterschied im Sauerstoffgasgehalt nicht so grofs sei, wie er zufolge seiner Theorie (S. 22, 2) sein sollte: Luft vom Helvellyn (3000 Fufs hoch) 20,64, von Manchester 20,99 M. Sauerstoffgas; dessgl. Helvellyn 20,63, Manchester 20,73; Luft vom Snowdon (3570 F. hoch) 20,70, von der Ebene, 3 engl. Meilen von Manchester 20,85; Luft, durch GRAFTON im Luftball 9600 F. hoch geholt, 20,70, Manchester 20,83; Luft durch GREEN 15000 F. hoch im Luftball geholt: 20,62, Manchester 20,95; Luft vom Mer de Glace bei Chamounix, 6000 F. hoch, 19,80; vom Simplon, 6174 F. hoch, 19,76; von der Wengern Alp, 6230 F. hoch, 20,28. — TH. THOMSON (*J. pr. Chem.* 8, 365) fand als Mittel von vielen Versuchen in der Luft bei Glasgow 21,01 Maafs Sauerstoffgas. — KUPFFER (*Schw.* 57, 214) in der Luft zu Kasan 21 bis 21,2 Maafs. — BRUNNER (*Pogg.* 31, 7) im Juli in der Schweiz, in der Ebene 21,0705 (und bei seinen späteren Versuchen, *Ann. Chim. Phys.* 78, 305, 20,85) Maafs, auf dem Faulhorn 20,915 Maafs. — BOUSSINGAULT (*Ann. Chim. Phys.* 76, 360) zu Mariquita, 548 Meter über dem Meere, im November 20,77; zu Ibaqué, 1323 Meter hoch, im December 20,7, und zu Sta Fé de Bogota, 2643 Meter hoch, im April 20,65. — GREEN mittelst des Luftschiffes in der Luft aus einer Höhe von 11300 Fufs 21 Maafs. — BAUMGARTNER (*Medic. Jahrb. d. öster. Staats* 12, 83) in Wien während der Cholera 20,4 bis 21,4.

In einem Steinkohlenbergwerk an der Ruhr fand BISCHOF (*Schw.* 39, 285) 22,93 Maafs Sauerstoffgas, während die Luft aufserhalb desselben blofs 21,35 M. enthielt.

In der Luft, welche sich aus den Eislöchern der Gletscher entwickelt, fand BISCHOF (*Schw.* 37, 266) nur 10,22 Maafs Sauerstoffgas und 89,78 M. Stickgas, weil das aus dem schmelzenden Eise gebildete Wasser verhältnissweise mehr Sauerstoffgas als Stickgas aus der Luft absorbirt (S. 520). — Eben so hatten SAUSSURE und SENEBIER gefunden, dass die aus dem Schnee der Alpen beim Aufthauen entwickelte Luft arm an Sauerstoffgas war. — Dasselbe fand BOUSSINGAULT (*Ann. Chim. Phys.* 76, 354) beim Schnee der Anden und von Paris; wurde derselbe in eine Flasche gefüllt und zum Schmelzen gebracht, so hielt die darüber befindliche Luft beim Schnee der Anden 16 bis 17, beim Schnee von Paris 18,7 Maafs Sauerstoffgas; das erhaltene Schneewasser lieferte beim Kochen eine Luft von 32 M. Sauerstoffgasgehalt, ein Beweis, dass es vorzugsweise Sauerstoffgas aufgenommen hatte. Füllt man aber eine Flasche mit Schnee und pumpt die ihm beigemengte Luft aus, so hält diese 20 bis 21 Maafs Sauerstoffgas. — Drückt man den Schnee lose in ein Gefäfs ein, so hält die nach dem Schmelzen erhaltene Luft nach

Lampadius (*J. pr. Chem.* 10, 78) 19,71, aber nach festem Einpressen nur 18,91 Maafs Sauerstoffgas. 1000 Maafs Schneewasser von bei Westwind gefallenem Schnee liefern beim Auskochen 33,31 M. Luft, welche in 100 Maafsen 68,85 M. Stickgas, 30,12 M. Sauerstoffgas und 1,03 M. kohlensaures Gas enthält. Wird der Schnee in ein Gefäfs fest eingepresst, und aus ihm die meiste Luft durch Anfeuchten mit ausgekochtem und erkaltetem Wasser verdrängt, so gibt das erhaltene Schneewasser beim Auskochen blofs ⅓ soviel Luft, weil es beim Schmelzen nur wenig Luft zu absorbiren vorfand.

Kohlensaures Gas. Man bestimmte früher den Kohlensäuregehalt der Luft aus der beim Schütteln derselben mit wässrigem Ammoniak, Kali, Baryt oder Kalk erhaltenen Volum-Verminderung, z. B. in v. Humboldt's (*Gilb.* 3, 77) *Anthrakometer.* Hierbei erhielt man, weil die Menge des kohlensauren Gases so wenig in der Luft beträgt, ungenaue Resultate und fand den Kohlensäuregehalt meistens zu hoch.

Thénard bringt zu der Luft in einem mit Hahn versehenen, 10 Liter fassenden Ballon etwas Barytwasser, schüttelt zur Absorption sämmtlicher Kohlensäure, pumpt ihn luftleer, lässt eine zweite Menge Luft hineintreten, schüttelt, pumpt wieder aus u. s. f., bis das Barytwasser 30mal mit frischer Luft geschüttelt worden ist, bestimmt das Gewicht des gefällten kohlensauren Baryts, und berechnet hieraus das Volum der Kohlensäure, welches in dem angewandten Luftvolum enthalten war. — Saussure (*Ann. Chim Phys.* 2, 199; auch *Gilb.* 54, 217; — *Ann. Chim Phys.* 3, 170; — *Ann. Chim. Phys.* 44, 5; auch *Bibl. univ.* 44, 23 u. 138; auch *Schw.* 60, 17 u. 129; auch *Pogg.* 19, 391) bediente sich anfangs eines ähnlichen Verfahrens wie Thénard; später pumpte er eine Flasche, 30 Liter haltend, luftleer, liefs die zu untersuchende Luft eintreten, goss das Barytwasser hinzu, schüttelte, und bestimmte die Menge des gefällten kohlensauren Baryts.

Brunner (*Pogg.* 24, 569; *Ann. Chim. Phys.* 78, 305) zieht mittelst des Aspirators die zu prüfende Luft zuerst durch eine Röhre, welche Amianth, mit Vitriolöl befeuchtet, enthält, um sie zu entwässern, dann durch eine Röhre, welche zuerst eine kurze Strecke eng, dann eine lange Strecke weit, dann eine noch längere eng ist. Sie hält im weiten Theile feuchtes Kalkhydrat, um die Kohlensäure aufzunehmen, und im langen engen Theile Amianth mit Vitriolöl befeuchtet, um das Wasser zurückzuhalten, welches die Luft aus dem Kalkhydrat aufgenommen hat. Die Gewichtszunahme dieser Röhre zeigt die Menge der in der durchgelassenen Luft enthaltenen Kohlensäure an, und das Volum des aus dem Aspirator abgelaufenen Wassers, zu dem berechneten Volum des erhaltenen kohlensauren Gases addirt, gibt das Volum der untersuchten Luft.

Nach Saussure's und Brunner's übereinstimmenden Versuchen ist anzunehmen, dass 100 Maafs Landluft im Mittel 0,05 Maafs kohlensaures Gas halten.

Saussure untersuchte die Luft auf einer Wiese bei Chambeisy, ¾ Stunden von Genf, 250 Meter vom Genfer See, 16 Meter über diesem, und 388 Meter über dem Meere. In trocknen Monaten hielten 100 Maafs Luft 0,0479 bis 0,0518 M. kohlensaures Gas, nach längerm Regen 0,0357 bis 0,0456 Maafs; im December, bei feuchtem Boden und nebligem Wetter 0,0385 bis 0,0425 M., im Januar bei Frost 0,0457 M., Ende Januar bei mehrmaligem Thauwetter 0,0427 Maafs. Feuchtigkeit des Bodens vermindert daher die Kohlensäure der Luft durch Absorption; Frost hebt diese Wirkung auf. Die Luft über dem Genfer See hielt 0,0439 Maafs, während sie gleichzeitig über der Wiese 0,046 M. hielt. Die Luft zu Genf hielt 0,0468, während sie auf der Wiese 0,0437 hielt. Die Luft auf den Bergen hielt mehr Kohlensäure, als auf der Wiese, bis zu 0,0557 Maafs, wohl weil es den obern Regionen der Luft mehr

an Pflanzen und an feuchtem Boden fehlt, welche die [durch Verbrennungsprocesse in die Höhe getriebene] Kohlensäure entziehen. Die Kohlensäuremenge der Luft bei schwachem Winde verhält sich zu der bei starkem im Mittel = 0,0376 : 0,0398, weil starker Wind die obern Luftschichten mit den untern mischt. Die Kohlensäuremenge im Sommer am Mittage verhielt sich zu der bei Nacht im Mittel = 0,0398 : 0,0432, im Winter war dieser Unterschied geringer, und verschwand oft ganz, doch zeigte er sich oft selbst dann, wenn die Erde dick mit Schnee bedeckt war, unter 0°. Das Maximum der Kohlensäure zeigte sich am Ende der Nacht, das Minimum am Ende des Tages; die Kohlensäure betrug in den Nächten am meisten, im Verhältniss zu der am Tage, wenn es thaute, und es bei Nacht weit kälter war, als bei Tage. Bei starkem Winde zeigte sich kein Unterschied zwischen der Kohlensäuremenge bei Tag und Nacht. SAUSSURE.

WATSON (*J. pr. Chem.* 6, 75) fand in 100 Maafs Luft zu Bolton im Mittel 0,053 M., und auf dem Lande, 6 engl. Meilen von Bolton entfernt, im Mittel 0,0418^5 Maafs Kohlensäure, und zwar weniger, wenn der Wind vom Meere, als wenn er vom Lande herkam.

DALTON bestimmte den Gehalt von 100 Maafs Luft an Kohlensäure auf 0,065; CONFIGLIACHI auf 0,08; v. HUMBOLDT auf 0,5 bis 1,8.

Das kohlensaure Gas findet sich auch in der Luft des Montblanc, SAUSSURE, und ist in der 650 Toisen über Paris mittelst des Luftschiffes gesammelten Luft nach BEAUVAIS so reichlich enthalten, wie in der Luft von Paris.

Dagegen findet sich die Kohlensäure theils in kleinerer Menge, theils gar nicht über dem Meere. Die Luft über der Ostsee bei Doberan und der Nordsee bei Dieppe hält fast keine Kohlensäure. A. VOGEL. Zu Rostock trübt die Luft das Kalkwasser nicht bei Nordwind (der von der Ostsee herkommt), dagegen bei Südwind (der vom Lande kommt). KRÜGER (*Schw.* 35, 379). — Dagegen fand EMMET (*Phil. Mag. J.* 11, 225) die Seeluft auf der ganzen Reise von Nordamerica nach Bermuda Kohlensäure-haltend, und 100 Maafs Luft auf Bermuda hielten 0,0125 M. kohlensaures Gas.

In eingeschlossenen Räumen, in welchen der Sauerstoff der Luft durch den Athmungs- und Verbrennungs-Process verzehrt und kohlensaures Gas erzeugt wird, würde die Luft bald zum Athmen untauglich werden, wenn nicht durch die Fugen der Thüren und Fenster, oder absichtliche Ventilation Luftwechsel veranlasst würde. vgl. die Untersuchungen von LEBLANC (*Compt rend.* 14, 862). Ueber die Luft in Bergwerken von Cornwallis, im Mittel 82,848 M. Stickgas, 17,067 M. Sauerstoffgas und 0,085 M. kohlensaures haltend, s. MOYLE (*Phil. Mag. J.* 19, 356).

Wasserdampf. Man bestimmt ihn theils durch das *Hygrometer* und *Psychrometer* (S. 244, 255 u. 257), theils genauer nach der Methode von BRUNNER (*Ann. Chim. Phys.* 78, 305), indem man die Luft mittelst des Aspirators durch eine Röhre gehen lässt, die Amianth enthält, der mit Vitriolöl schwach befeuchtet ist, und die Gewichtszunahme derselben bestimmt.

Die Menge des Wasserdampfs in der Luft ist sehr veränderlich, und beträgt bei uns mehr bei Süd- und West-Wind, im Sommer und bei heifsem Wetter, als bei Nord- und Ost-Wind, im Winter und bei kaltem Wetter.

Andere unorganische Stoffe in der Luft. Sie sind als zufällige Verunreinigungen derselben zu betrachten, theils durch elektrische Processe in der Luft erzeugt, theils von einzelnen Stellen der Erdoberfläche in Dämpfen aufsteigend, oder durch den Wind von dem Lande oder Meere als Staub in die Höhe getrieben. Man findet sie vorzüglich im Regen-

wasser, besonders in dem nach längerer Trockenheit zuerst fallenden. So hat man gefunden: *Hydrothion, Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure, Ammoniak, Kali, Natron, Kalk, Bittererde, Eisen, Mangan* u. s. w.

Hydrothion zu Amsterdam, aus den gypshaltigen Brennmaterialien entwickelt, und zum Theil in *Schwefelsäure* umgewandelt, v. DRIESSEN u. VEEHOF. — Hydrothion in der Luft über Schwefelquellen und über einigen Stellen des Meeres (S. 630, oben).

Schweflige Säure mit etwas *Schwefelsäure* findet sich in der Luft zu London (vom Steinkohlenbrennen); die Luft und das Regenwasser daselbst röthen daher Lackmus. DARCET, CHEVALLIER (*J. Chim. med.* 10, 292).

Salzsäure an der Küste bei Seewind. A. VOGEL (*Gilb.* 66, 97; 72, 278); v. DRIESSEN (*Schw.* 36, 139). — ROUBAUDI (*J. Pharm.* 19, 569; 21, 141) hängte eine mit Kältemischung gefüllte Glaskugel an der Küste bei Nizza 6 bis 50 Schritte vom Ufer auf, und untersuchte das an der Kugel verdichtete Wasser. Dasselbe verhielt sich wie destillirtes Wasser bei ruhigem Meer und auch bei unruhigem Meer aber ruhiger Luft; aber bei unruhigem Meer und Seewind hielt das Wasser Salzsäure und alle übrige Bestandtheile des Seewassers. Dasselbe Resultat erhielt er bei Anwendung des Brunner'schen Aspirators. Salzsäure u. s. w. verdunsten daher nicht aus dem Meere, sondern das Meerwasser wird bei heftigem Wind in der Luft fein vertheilt. — Zu Freiberg bei ruhiger Luft und vorhergegangenem Regen oder Schnee fallender Regen oder Schnee lassen beim Abdampfen keinen Rückstand; bei heftigem Westwind fallend halten sie Salze, vorzüglich Chlorcalcium. LAMPADIUS (*J. pr. Chem.* 13, 244). — MEISSNER (*Schw.* 36, 161) fand in der Luft bei Halle, nahe bei den Salzkothen, keine Salzsäure. — Alles innerhalb 2 Jahren bei Giefsen in 77 Regenfällen gefallene Regenwasser zeigte sich Kochsalz-haltig. LIEBIG (*Ann. Chim. Phys.* 35, 329).

Salpetersäure. Scheint von PRIESTLEY zuerst bemerkt worden zu sein. Von den eben genannten 77 Regenfällen waren 17 bei einem Gewitter erhalten; in diesen zeigte sich Salpetersäure, an Ammoniak und Kalk gebunden; von den übrigen 60 Fällen hielten nur 2 eine Spur Salpetersäure. Also bildet der Blitz, wenn er durch die Luft schlägt, Salpetersäure. LIEBIG. In den tropischen Ländern erfolgen in den Wolken beständig elektrische Entladungen, wodurch wahrscheinlich ein grofser Theil der Salpetersäure des Salpeters erzeugt wird, den man auf der Oberfläche der Erde findet. BOUSSINGAULT (*Ann. Chim. Phys.* 57, 179). Auch LAMPADIUS (*J. pr. Chem.* 14, 54) erhielt nach einem starken Gewitter Regenwasser, welches Lackmus röthete und in 1 Pfund 0,3 Gran freie Salpetersäure hielt.

Ammoniak. Wohl aus verwesenden und verbrennenden stickstoffhaltigen organischen Körpern entwickelt, in Verbindung mit Kohlensäure oder andern Säuren. SCHEELE (*Opusc.* 2, 373) fand, dass sich an den Mündungen, in Zimmern aufbewahrter Flaschen, welche Salz- oder Schwefel-Säure enthielten, Ammoniaksalz bildete. — SAUSSURE (*A. Gehl.* 4, 691) sah der freien Luft dargebotene schwefelsaure Alaunerde in Ammoniak-Alaun übergehen. — Verdünnte Schwefelsäure, auf einem Dache zu Paris der Luft dargeboten, zeigt sich Ammoniak-haltend. COLLARD DE MARTIGNY (*J. Chim. med* 3, 516). — Weifser Thon, rothgeglüht, dann 8 Tage der Luft dargeboten, gibt beim Erhitzen viel Ammoniak, nicht wenn er in einem verschlossenen Gefäfse aufbewahrt wurde. FARADAY. — ZIMMERMANN (*Kastn. Arch.* 1, 257) und BRANDES (*Schw.* 48, 153) fanden in abgedampftem Regenwasser eine Spur Ammoniaksalz; doch leitete ZIMMERMANN das Ammoniak von der Zersetzung der vorhandenen organischen Materien durch Erhitzen ab. — CHEVALLIER (*J. Pharm.* 20, 655) fand in der Luft oft viel Ammoniak, in Paris zum Theil an Hydrothion

und Essigsäure gebunden. — Regenwasser oder Schnee, im freien Felde gesammelt, liefert ein Destillat, welches kohlensaures Ammoniak hält, und beim Verdunsten mit etwas Salzsäure gelb oder braun gefärbten Salmiak läfst; eben so bleibt ein Ammoniaksalz zurück, wenn man das Regenwasser mit etwas Schwefelsäure oder Salzsäure abdampft. LIEBIG (*Organische Chemie in ihrer Anwendung auf Agricultur und Physiologie. Braunschweig* 1840, S. 70). Im Wasser des Gewitterregens kommt auch salpetersaures Ammoniak vor. LIEBIG (S. 822).

Wenn einige Wochen lang kein Gewitter gewesen ist, so hält das Regenwasser Kalk, in überschüssiger Kohlensäure gelöst. STARK (*Ann. Phil.* 3, 140). — In Hagelkörnern, im Februar gefallen, fand sich schwefelsaurer Kalk. GIRARDIN (*J. Pharm.* 25, 390). — Beim Abdampfen von Schneewasser bleibt schwefelsaurer Kalk und Chlorcalcium; Wasser von Gewitterregen lässt schwefelsauren Kalk. Im stinkenden Nebel und im Höhrauch findet sich Phosphorsäure. WIEGMANN (*Br. Arch.* 7, 199; 16, 151). — Regenwasser läfst beim Abdampfen kohlensauren und schwefelsauren Kalk, Chlorcalcium, Kieselerde und eine Spur Eisen. BOHLIG (*Kastn. Arch.* 26, 419). — Alles Regenwasser zu Salzuffeln lässt beim Abdampfen einen Rückstand, welcher von 10 Millionen Theilen im Mai, als Minimum, nur 8 Th., im Januar, als Maximum, 65 Th. beträgt. Dieser Rückstand hält ein Ammoniaksalz, Chlornatrium mit wenig Chlorkalium, kohlensauren und schwefelsauren Kalk, kohlensaure, schwefelsaure und salzsaure Bittererde, Manganoxyd, Eisenoxyd, eine harzige, eine in Wasser und verdünntem Weingeist lösliche und eine thierische, blofs in Kali lösliche Materie. BRANDES (*Schw.* 48, 153). — ZIMMERMANN (*Kastn. Arch.* 1, 257) glaubt im Regenwasser Kohlensäure, Salzsäure, Kali, Kalk, Bittererde, Mangan, Eisen und zuweilen auch Nickel nebst Pyrrhin (s. u.) gefunden zu haben. — BERTELS (*J. pr. Chim.* 26, 89) will von 3 Pfund Schneewasser gar 86 Gran trocknen Rückstand erhalten haben. So lange nicht die Abdampfung in metallischen Destillirgefäfsen mit aller Vorsicht vorgenommen wird, welche das Hineinfallen von Asche und anderm Staub hindern, lässt sich solchen Versuchen kein grofses Zutrauen schenken.

Organische Materien in der Luft.

Leert man eine mit destillirtem Wasser gefüllte Flasche in der Luft aus, über dem Lande oder über der See, und giefst etwas salpetersaure Silberlösung hinein, so färbt sich diese beim Einwirken des Lichts erst roth, dann violett und giebt dann einen dunkeln Niederschlag. Eben so röthen Regen- und Schnee-Wasser im Lichte die Silberlösung. Diese Röthung rührt nicht von Chlor oder Hydrothion her, sondern von organischer Materie. — ZIMMERMANN betrachtet diese als eine eigenthümliche, und nennt sie *Pyrrhin*. Da aber vielen organischen Materien die Eigenschaft zukommt, Silberlösung im Lichte zu röthen, so ist mit A. VOGEL anzunehmen, dass bald diese bald jene organische Materie, in der Luft als Staub oder Dunst verbreitet, die Erscheinung bewirkt. vgl. HERMBSTÄDT (*Schw.* 32, 281); KRÜGER (*Schw.* 33, 379); LAMPADIUS (*Schw.* 33, 199; *J. pr. Chem.* 10, 78; 13, 244); PFAFF (*Schw.* 35, 396; 52, 311); A. VOGEL (*Gilb.* 72, 282 u. 336; *Kastn. Arch.* 15, 97); WIEGMANN (*Kastn. Arch.* 16, 196); BRACONNOT (*Ann. Chim. Phys.* 44, 300); ROUBAUDI (*J. Pharm.* 21, 141); GIRARDIN (*J. Pharm.* 25, 390).

Die Röthung, welche Regen- oder Schnee-Wasser im Lichte mit Silberlösung geben, wird durch Chlor aufgehoben. Beim längern Stehen des rothen (nicht mit Chlor versetzten) Gemisches setzt sich ein im Lichte sich schwärzender Niederschlag ab, der bei der trocknen Destillation kohlensaures Ammoniak liefert. In einem von Blumen duftenden Garten oder im Treibhaus, oder unter einer, riechende Blumen haltenden Glocke röthet sich verdünnte Silberlösung an der Sonne. Die Auflösung flüchtiger Oele in Wasser, Fusel haltender Weingeist, destillirter Essig, Benzoesäure, die Lösung von geröstetem Stärkmehl und das wässrige Infus von Buchen-

holz oder Dammerde bewirken im Lichte dieselbe Röthung der Silberlösung. A. VOGEL.

Das Wasser von im Februar 1839 gefallenen Hagelkörnern zeigte sich durch wenig organische Materie milchig getrübt, setzte einige weifse Flocken ab, blieb mit Silberlösung im Dunkeln farblos, färbte sie aber im Lichte röthlich, dann braun und setzte einige graue Flocken ab, die beim Erhitzen thierisch brenzliche Dämpfe entwickelten. Auch beim Abdampfen des Wassers für sich, und weitern Erhitzen gab es thierisch brenzlichen Geruch. Schon gebildetes Ammoniak hielt das Wasser nicht, aber Gyps (S. 823). GIRARDIN.

Schneewasser, zu Freiberg bei Westwind erhalten, trübt sich sogleich mit Silberlösung und schwärzt sich am Licht, wegen Gehalts an Chlorcalcium; Schneewasser, bei Ostwind erhalten, trübt sich kaum, gibt im Sonnenlichte Röthung, dann einen dunkeln Niederschlag, aus welchem kochende Kochsalzlösung blofs das beigemengte Chlorsilber auszieht; der Rückstand verbrennt vor dem Löthrohr mit Glimmen und lässt metallisches Silber. — Je heftigere Stürme vom Continent her wehen, desto reicher ist die Luft an der die Silberlösung röthenden Materie, welche wohl Moder des Erdstaubes ist. LAMPADIUS.

2000 Maafs von aller Kohlensäure befreite Luft, mit Wasserstoffgas verpafft, liefern 0,94 M. kohlensaures Gas; daher hält die Luft vielleicht Kohlenoxydgas [oder Sumpfluft, oder eine andere organische Materie]. SAUSSURE (*Pogg.* 19, 431).

Leitet man die Luft zu Paris zuerst durch eine Flasche, welche Vitriolöl hält, dann durch eine lange Chlorcalciumröhre, dann durch 2 Röhren, welche mit Vitriolöl befeuchteten Amianth halten (durch das gleichbleibende Gewicht der letztern vor und nach dem Versuche überzeugt man sich, dass die Luft schon vorher völlig entwässert war), dann in eine glühende mit Kupferdrehspänen gefüllte Röhre, in welcher die Verbindung des in der Luft enthaltenen Wasserstoffs mit dem Sauerstoff erfolgt, und endlich in eine wägbare Röhre, welche Amianth, mit Vitriolöl befeuchtet, enthält, so zeigt die Gewichtszunahme dieser letztern die Menge des erzeugten Wassers, und damit die Menge des Wasserstoffs, der in der Luft nicht in Gestalt von Wasser enthalten ist, an. Hiernach halten 100 Gewichtstheile Luft, an verschiedenen Tagen geprüft, 0,0002 bis 0,0008 Gewichtstheile Wasserstoff. Dieser ist in der Luft vielleicht theils als Wasserstoffgas, theils als Hydrothiongas [was jedoch durch das Vitriolöl zersetzt worden wäre], theils als *Sumpfgas* enthalten. Letzteres entwickelt sich aus allen stehenden Wässern, aus Steinkohlengruben und bei Verbrennungsprocessen, kann sich aber in der Luft nur in kleiner Menge anhäufen, weil es gleich dem freien Wasserstoffgas bei den elektrischen Entladungen in derselben verbrannt wird. — Luft aus einer miasmatischen Gegend in Südamerica, durch eine Chlorcalciumröhre, dann in eine leere glühende Röhre geleitet, liefert Wasser, dessen Menge in 100 Gewichtstheilen Luft 0,0017 Th. Wasserstoff anzeigt. Ist die Luft durch völliges Austrocknen der Moräste gesunder geworden, so hält sie blofs noch 0,004 Th. Wasserstoff. Entwässert man die Luft, statt durch Chlorcalcium, durch Vitriolöl, so liefert sie beim Durchgehen durch die glühende Röhre kein Wasser, weil das Vitriolöl die Wasserstoff-haltende organische Materie zurückhält. — Vitriolöl in einem Uhrglase schwärzt sich bald in miasmatischen Gegenden, z. B. in der Nähe eines Sumpfes im Depart de l'Ain, so wie in Maracey, Valencia und Cartago in Südamerica während der ungesunden Zeit. Bietet man ein mit warmem Wasser gefülltes und ein leeres Uhrglas der ungesunden Luft dar, bis letzteres mit Thau bedeckt ist, bringt in jedes 1 Tropfen Vitriolöl und dampft ab, so bleibt in ersterem kein Rückstand, in letzterem ein kohliger, weil sich auf ersteres der mit Miasma beladene Thau nicht absetzen konnte. Wären hineingefallene Insecten oder Staub die Ursache der Schwärzung des Vitriolöls, so

hätten sich beide Gläser mit dem Vitriolöl gleich verhalten müssen. BOUSSINGAULT (*Ann. Chim. Phys.* 57, 148; Ausz. *J. pr. Chem.* 3, 151).

MOSCATI (*Gilb.* 43, 12) hängte nahe über die ungesunden Reisfelder Toscana's mit Eis gefüllte Glaskugeln auf. Der an dieselben über Nacht abgesetzte Reif lieferte beim Aufthauen ein klares Wasser, welches bald kleine Flocken einer stickstoffhaltigen Materie absetzte, und nach einiger Zeit faulte. Aehnliche Resultate erhielt er in einem Hospitale. Eben so verhielt sich das von RIGAUD DE L'ISLE an den Sümpfen von Languedoc erhaltene Wasser; dasselbe gab mit Silberlösung einen Niederschlag, der bald purpurn wurde. — Ob die mit dem Wasser verdichtete organische Materie wirklich das Miasma war, bleibt unentschieden. Wenigstens erhielt A. VOGEL (*J. pr. Chem.* 4, 279), als er in seinem Hörsaal, gleich nach der Entfernung der Zuhörer, mit Kältemischung gefüllte Glascylinder auf Tellern aufstellte, auf diesen ein klares Wasser von ähnlichem Verhalten. Dasselbe setzte nach einigen Tagen erst weifse, dann grüne Flocken ab, und erhielt einen modrigen Geruch. Frisch mit Silberlösung gemischt, blieb es im Dunkeln wasserhell, wurde aber im Sonnenlichte in einigen Minuten dunkelweinroth und entfärbte sich dann unter Absatz eines schwarzen Pulvers. Also können auch nichtmiasmatische organische Dünste, in der Luft verbreitet, ein solches Wasser liefern.

Folgende Umstände scheinen die Entwicklung von Miasmen zu bedingen: Verfaulen organischer Körper in der Wärme bei Zutritt von Luft und Wasser. Sümpfe dünsten am meisten Miasma aus, wenn sie völlig ausgetrocknet sind und den Zutritt der Luft zur faulenden organischen Materie gestatten. FERGUSON. — Das Rösten von Flachs und Hanf unter Wasser erzeugt Miasma. — Das Aushauen der Wälder in Südamerica macht die Gegend ungesund durch das Verfaulen der Bäume; nach 6 und mehr Jahren kann sie wieder gesund werden. BOUSSINGAULT. — Mischung von Süfswasser, welches organische Materien enthält, mit Seewasser, worin schwefelsaure Salze vorkommen, erzeugt in heifsen Gegenden Miasma; wie dies GEORGINI in Italien, DANIELL (S. 630, oben) an der Westküste von Africa fanden. Die Umwandlung der schwefelsauren Alkalien in Hydrothion-Alkalien durch die organische Materie scheint mit der Bildung des Miasma's in einer Beziehung zu stehen. Daher entsteht auch Miasma nach der Ueberschwemmung des Landes durch Seewasser. Eben so nach SAVI, wenn sich ein Mineralwasser, welches schwefelsaure Salze enthält, über den Boden verbreitet. — Höhere Gegenden, nahe bei den ungesunden, sind oft ganz gesund; ein Schleier vor dem Mund soll vor dem Miasma schützen. Hiernach scheint es schwerer zu sein, als die Luft, und in ihr nicht in Dampfgestalt, sondern in feinen Flocken enthalten zu sein. BOUSSINGAULT. — HEUSINGER (*J. pr. Chem.* 8, 484) vermuthet in den Miasmen mit grofser Wahrscheinlichkeit vegetabilische oder thierische Organisationen. — Ueber Miasma oder Malaria vgl. noch: MAC CULLOCH (*N. Quart. J. of Sc.* 2, 39), HOPKINS (*Phil. Mag. J.* 14, 104), SAVI (*Ann. Chim. Phys.* 78, 344).

Stickstoff und Wasserstoff.

A. *Amid.* $NH^2 = Ad$.

Amidogène. — Nicht für sich bekannt, sondern nur in Verbindung mit einigen Metallen und organischen Verbindungen.

Die *Amidmetalle, Amidides metalliques,* entstehen 1. beim Erhitzen von Kalium oder Natrium in Ammoniakgas, welches sie unter Ausscheidung von ⅓ des Wasserstoffs aufnehmen ($K + NH^3 = K, NH^2 + H$). — 2. Beim Zusammenbringen einiger Chlormetalle und Metallsalze mit wässrigem

Ammoniak. So geben 2HgCl mit $2NH^3$: HgAd, HgCl und NH^4Cl. s besonders: *Quecksilber*. — Das Amid vertritt in diesen Verbindungen die Stelle des Sauerstoffs, Chlors oder eines ähnlichen Salzbilders, und mehrere derselben kennt man bloſs in Verbindung mit Chlormetallen oder Metalloxyden. s. *Theorien über das Ammoniak* (S. 838).

B. *Ammoniak.* NH^3.

Ammonium, flüchtiges Alkali, flüchtiges Laugensalz, Ammoniaque, Ammonium, Ammoniacum; — als Gas: *Ammoniakgas, alkalische Luft urinose Luft, Gas ammoniaque, Gas ammonium.* Wird von KANE als *Amidwasserstoff, Hydramid, Amidide d'hydrogène*, HAd, betrachtet.

Vorkommen. In der Luft, als kohlensaures Ammoniak (S. 822) — Im Seewasser. MARCET, PFAFF. In mehreren Mineralwassern, an Salzsäure oder andere Säuren gebunden: Salzsoole von Cheltenham und Gloucester. MURRAY (*Phil. Mag. Ann.* 6, 284); Eisenwasser von Passy und Chaudes Aigues, CHEVALLIER; Wasser von Bourbonne les Bains, Fais-Billot, St. Mart, Ste. Marguerite, Jaude und St. Allyre. BASTIEN, CHEVALLIER u. AUBERGIER (*J. Chim. med.* 10, 33). — Im Flusswasser, z. B. im Seine-Wasser. COLLARD DE MARTIGNY. — In der Dammerde. COLLARD. — Als Salmiak im Steinsalz von Hall in Tirol, und im Kochsalz von Rosenheim, Friedrichshall, Oeb, Kissingen und Dürkheim. A. VOGEL (*J. pr. Chem.* 2, 290). Im Salmiak der Vulkane. — Eisenrost hält Ammoniak. VAUQUELIN (*Ann. Chim. Phys.* 24, 99). Eisenglanz, Blutstein, Magneteisen, Ilvait, und auch bei einer Feuersbrunst vor Kurzem gebildetes Eisenoxyd entwickeln nicht bloſs beim Erhitzen Ammoniak, sondern treten es auch an heiſses Wasser ab, welches, mit Salzsäure abgedampft, Salmiak lässt. CHEVALLIER (*Ann. Chim. Phys.* 34, 109; auch *J. Chim. med.* 3, 173; auch *Kastn. Arch.* 10, 388). Auch Eisenoxydhydrat von Marmato, aus der Mitte eines mächtigen Ganges durch ein tiefes Bohrloch geholt, hält Ammoniak. BOUSSINGAULT (*Ann. Chim. Phys* 43, 334). Die meisten Arten von Thon entwickeln mit wässrigem Kali Ammoniak. BOUIS (*Ann. Chim. Phys.* 35, 333; auch *J. Pharm.* 13, 282). — Das Ammoniak im Eisenoxyd und Thon wurde wohl gröſstentheils aus der Luft absorbirt, zum Theil aber auch bei der Oxydation des Eisens in Berührung mit Wasser und Luft gebildet. s. u. — Auch finden sich Ammoniaksalze in dem Safte vieler Pflanzen, PLEISCHL (*Zeitschr. Phys. Math.* 2, 156), und in den meisten thierischen Flüssigkeiten, besonders reichlich im Harn.

Bildung. 1. *Aus unorganischen Materialien.* a. Beim Verbrennen eines Gemenges von überschüssigem Wasserstoffgas, Sauerstoffgas und Stickgas erzeugt sich salpetersaures Ammoniak. THEOD. SAUSSURE. — Lufthaltiges Wasser im Kreise der Volta'schen Säule gibt am +Pole Salpetersäure, am —Pole Ammoniak. H. DAVY. — Das Gemenge von 1 Maaſs Stickgas und 3 M. Wasserstoffgas, durch eine glühende Röhre geleitet, liefert kein Ammoniak. — Auch bleibt es unverändert, wenn man es, mit Quecksilber gesperrt, auf dem sich eine Schicht verdünnte Salpetersäure befindet, 540 Meter tief in das Meer hinablässt, wo es einen Druck von 50 Atmosphären auszuhalten hat. LAROCHE (*Schw.* 1, 123 u. 172). — Auch Platinschwamm veranlasst nicht die Verbindung. KUHLMANN.

b. Wasserstoff im Moment seines Freiwerdens aus einer andern Verbindung, im *Status nascens* (S. 37—38) mit Stickgas in Berührung, bildet häufig Ammoniak. — Feuchte Eisenfeile erzeugt bei gewöhnlicher Temperatur in Berührung

mit Stickgas oder atmosphärischer Luft Ammoniak. AUSTIN (*Ann. Chim.* 2, 260), CHEVALLIER (*Ann. Chim. Phys.* 34, 109), BERZELIUS (*Jahresbericht* 8, 115). — HALL (*Ann. Chim. Phys.* 11, 42) gelang der Versuch nicht. — Auch bei der Darstellung des Aethiops martialis, bei welcher die Eisenfeile mit einer hohen Schicht Wasser bedeckt ist, entsteht, weil dieses Stickgas absorbirt enthält, Ammoniak. KUHLMANN. — Feuchte Zinkfeile gibt in einem lufthaltigen Gefäfse Ammoniak. COLLARD DE MARTIGNY (*J. Chim. med.* 3, 516). — Auch das feuchte Gemeng von Eisenfeile und Schwefel erzeugt an der Luft Ammoniak. AUSTIN. — Schwefelleber, mit gleichviel Eisenfeile zusammengeschmolzen, und noch warm mit Wasser betröpfelt, entwickelt Ammoniak. HOLLUNDER (*Kastn. Arch.* 12, 402). — Kali-, Natron-, Baryt- oder Kalk-Hydrat entwickelt beim Erhitzen mit Kalium, Arsen, Zink, Zinn, Blei oder Eisen viel Ammoniak, mit Kupfer sehr wenig, mit Gold und andern edlen Metallen keins. Das Ammoniak erzeugt sich nicht blofs beim Erhitzen in der Luft, sondern auch in Wasserstoffgas. FARADAY. Diese Bildung im Wasserstoffgas erklärt BISCHOF (*Schw.* 45, 204) aus der Schwierigkeit, das Wasserstoffgas ganz frei von Luft und also von Stickgas zu erhalten. Aufserdem ist mit REISET zu beachten, dass wenn das Vitriolöl, mit welchem das Wasserstoffgas entwickelt wurde, Stickoxyd oder Salpetersäure hielt, sich Stickoxydgas beimengen musste, ein Umstand, auf welchen früher nicht Rücksicht genommen wurde. — Eisenfeile braucht mit concentrirter Kalilauge blofs auf 130° erhitzt zu werden, so entwickelt sie Wasserstoffgas und Ammoniak, sowohl in der Luft, als in solchem Wasserstoffgas, welches Stickoxydgas hält, dagegen nicht in reinem Wasserstoffgas. REISET (*Compt. rend.* 15, 162). — Bringt man auf Platten von Zink, Blei oder Eisen Wasser und darauf Curcumapapier, so zeigt dieses in $1/4$ Stunde an mehreren Stellen eine Röthung, die beim Erwärmen verschwindet. Bedeckt man die nassen Platten mit weifsem Papier, und bringt dieses nach einiger Zeit in eine Glasröhre, so entwickelt sich daraus beim Erwärmen Ammoniak. BECQUEREL (*Ann. Chim. Phys.* 52, 248). — Hammerschlag, gepulvert und im bedeckten Tiegel geglüht, erzeugt, mit Wasser befeuchtet, in einem lufthaltenden Gefäfse Ammoniak. SPRENGEL (*J. pr. Chem.* 1, 162). — Das aus Eisenvitriol gefällte Eisenoxydulhydrat erzeugt an der Luft so lange kleine Mengen von Ammoniak, bis es in Oxydhydrat verwandelt ist. SARZEAU (*J. Pharm.* 23, 218; auch *J. pr. Chem.* 13, 178). — Kocht man graues Schwefelantimon mit kohlensaurem Natron aus, um Kermes zu bereiten, so entwickelt die Flüssigkeit, aus der sich beim Erkalten der Kermes abgesetzt hat, Ammoniak, besonders wenn man die Flüssigkeit wiederholt mit dem ungelösten Schwefelantimon gekocht hat. LEROY (*J. Pharm.* 10, 554; auch *Ann. Pharm.* 13, 140; auch *J. pr. Chem.* 3, 108). Vielleicht liefert hier das Hydrothion den Wasserstoff. vgl. HERZOG's Erfahrung (S. 638, oben).

c. Stickstoff, im *Status nascens*, ist der Verbindung mit Wasserstoffgas fähig. — 2 Maafse Stickoxydgas mit 5 M. Wasserstoffgas auf erwärmten Platinschwamm geleitet (S. 791, 5), geben Ammoniak. HARE. — Stickoxydgas, mit Wasserstoffgas durch eine glühende Röhre geleitet, liefert blofs dann Ammoniak, wenn sie porose Körper enthält. Fein gepulverter Bimsstein liefert sehr viel; und äufserst viel liefert Eisenoxyd, welches in der Glasröhre gelinde erhitzt, im Gasstrom rasch glühend wird; schwächer wirken Zink-, Zinn- und Kupfer-Oxyd. Ohne Zweifel tragen die

abwechselnden Reductionen und Oxydationen des Metalls zur Ammoniakbildung bei. REISET (*Compt. rend.* 15, 162). — Stickoxydulgas, mit überschüssigem Wasserstoffgas über Platinschwamm oder Platinschwarz in eine Röhre geleitet, verändert sich nicht in der Kalte; aber beim Erwärmen des Platins liefert es reichlich Ammoniak. — In einem Gemenge von Stickoxydgas oder Untersalpetersäure-Dampf kommt der kalte Platinschwamm in lebhaftes Glühen, veranlasst öftere, gefährliche Explosionen und verwandelt allen Stickstoff in Ammoniak. Platinschwarz wirkt erst in der Hitze, und kommt nicht ins Glühen. — Auf Wasserstoffgas, mit Salpetersäure-Dampf beladen, wirkt kalter Platinschwamm nicht ein; erhitzter wird glühend, und verwandelt allen Stickstoff in Ammoniak. Platinschwarz wirkt auch nur in der Hitze, kommt aber nicht ins Glühen. KUHLMANN (*Ann. Pharm.* 29, 284).

d. Sowohl der Stickstoff als der Wasserstoff befinden sich im *Status nascens.* Feuchtes Stickoxydgas, über glühende Eisenfeile geleitet, gibt Ammoniak. MILNER (*Crell Ann.* 1795, 1, 554). — Stickoxydgas, in Berührung mit feuchter Eisen- oder Zinn-Feile, Hydrothionwasser, oder wässrigen Hydrothion- oder hydrothionigen Alkalien, zersetzt sich unter Bildung von Ammoniak. KIRWAN, PRIESTLEY, AUSTIN, H. DAVY. — Untersalpetersäure zersetzt Hydrothionwasser unter Bildung von etwas Ammoniak. JOHNSTON, MILLON. — Bei der Zersetzung der Salpetersäure durch Zinn bildet sich salpetersaures Ammoniak. PRIESTLEY (*Schema* 85). Eben so verhalten sich Zink, Kadmium und Eisen, aber nicht Kalium und Natrium. KUHLMANN (*Ann. Pharm.* 27, 37). — Ein Gemenge von Eisenfeile und sehr verdünnter Salpetersäure, über Nacht in einem Gefäfse hingestellt, zeigte sich mit efflorescirtem kohlensauren Ammoniak bedeckt. FABBRONI (*Scher. J.* 8, 323; auch *Gilb.* 5, 359). — Eisenfeile, mit einem Gemisch von 1 Th. rauchender Salpetersäure und 6 Th. Wasser einen Finger hoch übergossen, entwickelte nach einigen Tagen viel Ammoniak; bei 12 Th. Wasser weniger, bei 16 Th. nichts mehr. BISCHOF (*Schw.* 56, 125). — Zinkfeile, mit einer Lösung von salpetersaurem Kupferoxyd übergossen, gibt Ammoniak. Eisenfeile, mit Salpetersäure oder salpetersaurem Kupferoxyd in einem verschlossenen Gefäfse gemengt, haucht nach einiger Zeit Ammoniak aus. AUSTIN. — Fällt man in der Siedhitze salpetersaures Silberoxyd durch Eisen, so hält die Flüssigkeit Ammoniak. WETZLAR (*Schw.* 50, 130). — Verdünnte Schwefelsäure, mit Salpetersäure in passendem Verhältnisse versetzt, löst Zink, Eisen oder Zinn ohne Gasentwicklung unter gleichzeitiger Bildung von schwefelsaurem Ammoniak. MITSCHERLICH. vgl. (S. 372). — Salpeter, mit Kalihydrat geglüht, entwickelt kein Ammoniak, aber beim Zufügen von Zink reichlich. FARADAY.

— Ein Gemenge von 1 Th. Salpeter und 3 Th. Kalihydrat, mit der 20fachen Menge Eisenfeile erhitzt, entwickelt neben Wasserstoff- und Stick-Gas, viel Ammoniak. DÖBEREINER (*Schw.* 47, 120). — Zink in Verbindung mit Eisen in eine Kalilösung getaucht, welche Salpeter enthält, liefert Ammoniak, während sich bei Abwesenheit des Salpeters am Eisen blofs Wasserstoffgas entwickelt. DÖBEREINER (*J. pr. Chem.* 15, 318). — Auch entsteht Ammoniak bei den Zersetzungen des Phosphor-, Schwefel-, Iod- und Chlor-Stickstoffs in Berührung mit Wasser.

2. *Aus organischen Materialien.* — a. Kali-, Natron-, Baryt- oder Kalk-Hydrat, mit Zucker, Leinwand, kleesauren Salzen, weinsauren Salzen oder vielen andern stickstofffreien organischen Verbindungen in einem Luft- oder Wasserstoffgas-haltenden Gefäfse erhitzt, entwickeln Ammoniak. FARADAY. (In Bezug auf das Wasserstoffgas s. REISET's Bemerkung S. 827.) — 1 Gramm Zucker mit überschüssigem Kalk-Natron (d. h. einem Gemenge von 2 Th. Kalk und 1 Th. Natronhydrat, durch Vermengen des gelöschten Kalks mit Natronlauge, Abdampfen und Glühen erhalten) in einer lufthaltigen Röhre geglüht, entwickelt Ammoniak, 0,0127 Gramm Stickstoff haltend. Leitet man zuvor 6 Stunden lang Wasserstoffgas durch die Röhre, so erhält man eine Menge Ammoniak, worin 0,0048 Gramm Stickstoff. Es scheint daher ein Theil des Stickstoffs der Luft so fest am porosen Gemenge zu adhäriren, dass er durch das Wasserstoffgas nicht verdrängt wird. Die Ammoniakbildung scheint darauf zu beruhen, dass die beim Erhitzen entstehende Kohle aus der adhärirenden Luft Stickstoff aufnimmt und Cyanmetall bildet, welches dann bei weiterm Erhitzen mit dem übrigen Alkalihydrat unter Entwicklung von Ammoniak zersetzt wird. Leitet man über ein Gemenge von Kalk-Natron und Zucker während des Erhitzens Stickgas, so erhält man nicht viel mehr Ammoniak; die Kohle scheint blofs im Moment ihres Entstehens Stickstoff aufnehmen zu können, der sich bereits in den Poren des Gemenges verdichtet befindet. REISET (*Compt. rend.* 15, 134).

b. Kleister, aus stickstofffreiem Stärkmehl bereitet, entwickelt beim Faulen an der Luft Ammoniak. COLLARD DE MARTIGNY.

c. Ein Gemenge von ölerzeugendem Gas, Weingeistdampf oder Salpeternaphthadampf, mit Stickoxydgas über erhitzten Platinschwamm geleitet, liefert, aufser andern Producten, blausaures Ammoniak. KUHLMANN. — Eine Auflösung von Platin in Salpeter-Salzsäure, die noch Salpetersäure hält, mit Kali übersättigt und mit Weingeist versetzt, scheidet im Sonnenlichte Platinmohr ab, und wird dabei immer reicher an freiem Ammoniak; der Stickstoff der Luft wird hierbei nicht absorbirt; also muss die an das Kali gebundene Salpetersäure hierzu verwendet werden. DÖBEREINER (*Schw.* 63, 476). — Salpeter, mit Gummi, VAUQUELIN, oder mit 5/8 Weinstein, PAGENSTECHER (*N. Tr.* 3, 1, 470), erhitzt, erzeugt Ammoniak.

d. Die meisten stickstoffhaltigen organischen Verbindungen liefern bei mehreren ihrer Zersetzungen Ammoniak,

namentlich bei der trocknen Destillation, bei ihrem Erhitzen mit Kalihydrat, bei ihrer Fäulniss, bei der Weingährung u. s. w. Bei besonders vielen Gelegenheiten entsteht das Ammoniak aus Cyan und seinen Verbindungen. Hierher gehören die Beobachtungen von WOODHOUSE, H. DAVY (*Gilb.* 35, 471; 37, 163) und HOLLUNDER (*Kastn. Arch.* 12, 402), nach welchen ein geglühtes Gemenge von Kali mit Holzkohle (welche etwas Stickstoff hält), oder geglühter roher Weinstein (sofern roher Weinstein das stickstoffreiche Ferment beigemengt enthält) beim Befeuchten mit Wasser Ammoniak entwickelt. Denn beim Glühen erzeugte sich Cyankalium, welches bei Wasserzusatz durch die Erhitzung und durch den Ueberschuss des Kali's zersetzt wird. Doch fand DAVY, dass mehr Ammoniak erhalten wird, wenn das geglühte Gemenge von Kohle und Kalihydrat bei Luftzutritt erkaltet, was mit den Beobachtungen von FARADAY und REISET (S. 829) zusammenhängt.

Darstellung. 1. *Im gasförmigen Zustande:* 1 Th. Salmiak wird mit 2 Th. Kalk in Pulverform gemengt und in einem eisernen oder gläsernen Gasentbindungsgefäfse allmälig erhitzt (*Schema* 63; $CaO + NH^4, HCl = CaCl + HO + NH^3$). — Das Gas wird über Quecksilber aufgefangen.

2. *Im tropfbaren Zustande:* — a. Aus Chlorsilber-Ammoniak (S. 254—255). Das mit Ammoniakgas gesättigte Chlorsilber, in dem einen Schenkel der Röhre erwärmt, schmilzt und entwickelt das Ammoniak unter Kochen, welches sich in dem mit Eis abgekühlten Schenkel verdichtet. Beim Erkalten des Chlorsilbers wird das Ammoniak wieder von demselben aufgenommen unter einer bis zu 38° steigenden Wärmeentwicklung, während der andere Schenkel sehr kalt wird. FARADAY. — Zur Austreibung des Ammoniaks aus dem Chlorsilber ist eine Temperatur von 112 bis 119° erforderlich. Lässt man den Schenkel mit dem Chlorsilber erkalten, so kommt das Ammoniak im andern Schenkel ins Kochen und kühlt ihn auf + 6° ab; erkältet man den Schenkel, der das Chlorsilber hält, schnell auf + 12°, so kocht das Ammoniak sehr heftig und der Schenkel beschlägt mit Eis. NIEMANN (*Br. Arch.* 36, 180). — 2. Man leitet Ammoniakgas erst durch eine lange Röhre mit Kalihydrat, dann in eine senkrecht stehende, unten verschlossene, die durch eine Kältemischung von salzsaurem Kalk und Eis auf — 40° abgekühlt ist. BUNSEN (*Pogg.* 46, 102). Diese Röhre lässt sich nachher bei möglichst starker Erkältung zuschmelzen. Auch GUYTON-MORVEAU (*Scher. J.* 3, 57) verdichtete das Gas durch eine Kälte von — 52°.

Eigenschaften. Im tropfbaren Zustande farblos, sehr dünn flüssig; von 0,76 spec. Gewicht; bricht das Licht stärker, als Wasser und als tropfbare Hydrothionsäure. FARADAY. Siedet bei 0,7493 M. Luftdruck bei — 33,7°. BUNSEN. Es leitet den Strom einer Volta'schen Säule unvollkommen mit einiger Gasentwicklung, wohl blofs wegen Gehalts einer Spur Wasser. KEMP. — Das Gas ist farblos. Spannung, spec. Gewicht und lichtbrechende Kraft desselben (S. 232, 249 u. 90). — Riecht sehr stechend, reizend, erweckend; Thiere sterben darin; wirkt nicht ätzend; schmeckt scharf alkalisch; röthet Curcuma, auch das vollkommen trockne Curcumapapier, und grünt Veilchensaft, welche Farbenveränderungen beim Aussetzen an die Luft verschwinden. — Wenig brennbar, bei Luft-

zutritt der Flamme einer Kerze zunächst mit blassem Lichte verbrennend; das Verbrennen anderer Körper nicht unterhaltend.

		Berechnung.		C. L. Berthollet.	Am. Berthollet.
N	14	82,35		80,7	81,13
3 H	3	17,65		19,3	18,87
NH^3	17	100,00		100,0	100,00

	Mſs.	Sp. Gw.		Mſs.	Sp. Gw.
Stickgas	1	0,9706	=	½	0,4853
Wasserstoffgas	3	0,2080	=	1½	0,1040
Ammoniakgas	2	1,1786	=	1	0,5893

(NH^3 = 88,52 + 3 . 6,24 = 107,24. Berzelius.)

Zersetzungen. 1. a. Lässt man elektrische Funken fortgesetzt durch möglichst trocknes Ammoniakgas schlagen, so verdoppelt es sein Volum und ist in ein Gemenge von 3 Maaſsen Wasserstoffgas gegen 1 Maaſs Stickgas verwandelt. 100 M. Ammoniakgas lieferten W. Henry in früheren Versuchen 180 bis 199, in späteren 200 bis 204, C. L. Berthollet 194 und Am. Berthollet 204 M. zersetztes Gas, welches nach W. Henry's früheren Versuchen in 100 Maaſsen 26,25 Stickgas gegen 73,75 Wasserstoffgas, nach seinen spätern 25 Stickgas gegen 75 Wasserstoffgas, nach Am. Berthollet 24,5 Stickgas gegen 75,5 Wasserstoffgas enthielt. — b. Glühhitze bewirkt dieselbe Zersetzung, namentlich das Hindurchleiten des Ammoniakgases durch eine rothglühende enge Glasröhre, Priestley, oder Porcellanröhre, Am. Berthollet. In einer glühenden Porcellanröhre zersetzt sich das Ammoniakgas kaum merklich, wenn sie rein ist, leichter, wenn sie Porcellanstücke enthält, noch leichter bei Gegenwart von Platin-, Silber- oder Gold-Drath, noch leichter, wenn sie Kupferdrath, und am vollständigsten und schnellsten, wenn sie Eisendrath hält. Diese Metalle verändern meistens nicht merklich ihr Gewicht, aber Kupfer und Eisen werden spröde, Gold und Platin bleiben ganz unverändert. Je höher die Temperatur, desto leichter erfolgt die Zersetzung. Thénard. s. *Stickstoffmetalle, Stickstoff-Eisen* und *Stickstoff-Kupfer.*

2. a. Ein Gemenge von 2 Maaſs Ammoniakgas und wenigstens 1, höchstens 6 Maaſsen Sauerstoffgas ist fähig, durch den elektrischen Funken zu verpuffen. Hierbei erzeugen sich, wenn Sauerstoffgas überschüssig ist, Stickgas, Wasser und salpetersaures Ammoniak, in Gestalt eines Nebels; wenn das Ammoniakgas vorwaltet, Stickgas, Wasserstoffgas und Wasser, sofern das nicht verbrannte Ammoniak durch die entstandene Hitze in seine gasförmigen Bestandtheile zerfällt. W. Henry. — Ammoniakgas in einem feinen Strom in Sauerstoffgas tretend, lässt sich entzünden und verbrennt mit kleiner gelber Flamme. Berzelius. — Mit Luft gemengtes Ammoniakgas vergröſsert die Flamme eines flammenden Körpers, ohne die Entzündung weiter fortzupflanzen; es verpufft bei keinem Verhältnisse durch

den elektrischen Funken, der jedoch bei fortgesetztem Hindurchschlagen eine langsame Verbrennung veranlasst. W. HENRY. — Schwammiges Platin wirkt auf das mit Sauerstoffgas gemengte Ammoniakgas nicht ein; bei Zusatz von Knallgas erglüht das Platin und bewirkt die Verbrennung des Ammoniaks. DÖBEREINER. — Bei 193° wirkt der Platinschwamm auf ein Gemenge von gleichen Maafsen Ammoniak- und Sauerstoff-Gas unter langsamer Wasserbildung, das Stickgas nebst dem überschüssigen Sauerstoffgas übrig lassend. W. HENRY (*Ann. Phil.* 25, 424). — Platinmohr verliert im Ammoniakgas seine Zündkraft, bestimmt jedoch das Ammoniak, Sauerstoff der Luft anzuziehen und sich in Wasser und Stickgas zu zersetzen; doch ist die Wirkung schwach und hört bald auf. DÖBEREINER (*Ann. Pharm.* 1, 29). — b. Mit unterchlorigsaurem Gas verpufft das Ammoniakgas heftig unter Freiwerden von viel Chlor. Ammoniakgas in Berührung mit concentrirter wässriger unterchloriger Säure gibt Wärme und gelbes Licht und entwickelt Stickgas und Chlorgas. Wässriges Ammoniak, zur wässrigen unterchlorigen Säure allmälig unter beständigem Abkühlen gefügt, liefert Stickgas und Oeltropfen von Chlorstickstoff; bei raschem Mischen oder zu concentrirten Flüssigkeiten erfolgt Erhitzung und heftige Entwicklung von Chlor- und Stick-Gas. BALARD. — c. Chloroxydgas liefert mit Ammoniakgas bei gewöhnlicher Temperatur Stickgas, Salmiak und chlorsaures Ammoniak. STADION. — d. Ein Gemenge aus Ammoniakgas und Stickoxydulgas, in welchem ersteres wenigstens $\frac{1}{7}$ und höchstens $\frac{3}{4}$ ausmacht, verpufft durch den elektrischen Funken, und zwar, bei überschüssigem Stickoxydulgase zu Wasser, Stickgas, Sauerstoffgas und wenig Untersalpetersäure, wobei etwas Stickoxydul unzersetzt bleibt; bei überschüssigem Ammoniakgase zu Wasser, Stickgas und Wasserstoffgas, nebst etwas unzersetztem Ammoniak. In beiden Fällen vermindert sich das Volum nur wenig. W. HENRY. — 1 Maafs Ammoniakgas verpufft noch mit 2,17, nicht mehr mit 2,386 M. Stickoxydulgas; auch bei Ueberschuss des letztern verbrennt nicht alles Ammoniak; ein Theil zerfällt in Wasserstoffgas und Stickgas. BISCHOF. (*Schw.* 43, 257). — e. Auch das mit einer angemessenen Menge Stickoxydgases gemengte Ammoniakgas verpufft durch den elektrischen Funken zu ähnlichen Producten. W. HENRY. Bei gewöhnlicher Temperatur vermindert sich ein Gemenge aus gleichen Maafsen Ammoniak- und Stickoxyd-Gas in einem Monate um die Hälfte, ohne noch völlig zersetzt zu sein; es hat sich Stickgas und wahrscheinlich auch Stickoxydulgas gebildet. Wässriges Ammoniak erzeugt in Berührung mit Stickoxydgas ebenfalls Stickoxydulgas. GAY-LUSSAC. — f. Das Ammoniakgas zersetzt sich bei gewöhnlicher Temperatur schnell und heftig sowohl mit der tropfbaren, als mit der dampfförmigen Untersalpetersäure, unter Entwicklung von Salpetergas und Stickgas. DULONG. — Ammoniakgas und Untersalpetersäure-Dampf, möglichst trocken und von aller Luft befreit, zersetzen sich beim Zusammentreten unter starker Wärmeentwicklung in Stickgas.

Wasser und salpetrigsaures Ammoniak; wegen der Bildung von Wasser und nicht ganz auszuschliefsender Luft erhält man auch eine Spur Stickoxydulgas und salpetersaures Ammoniak. SOUBEIRAN (*J. Pharm.* 13, 329). Wohl so: $4NH^3 + 3NO^4 = NH^3, NO^5 + 9HO + 5N$. Die Zersetzungen des mit Schwefel-, Selen-, Iod-, Ueberiod-, Brom-, Unterchlor-, Chlor-, Ueberchlor-, salpetriger und Salpeter-Säure verbundenen Ammoniaks s. bei diesen Salzen. — g. Das Ammoniakgas zersetzt sich mit vielen Metalloxyden, oft schon unter der Glühhitze, in Wasser, Stickgas, in mehr oder weniger reducirtes Metall, und zum Theil auch in Untersalpetersäure (S. 801, b, oben); mit andern bildet es Wasser und Stickstoffmetalle.

3. a. Mit glühender Kohle bildet das Ammoniak blausaures Ammoniak und Stickgas. CLOUET, LANGLOIS (*Ann. Chim. Phys.* 76, 111; auch *J. pr. Chem.* 23, 232). ($2NH^3 + 2C = NH^3, HC^2N + 2H$). — b. Mit Phosphordämpfen durch eine glühende Röhre geleitet, zersetzt es sich in Phosphorwasserstoffgas, und in mit Phosphordämpfen beladenes Stickgas; dessgleichen mit Schwefeldampf in Wasserstoffgas, Stickgas und ein krystallisirtes Gemenge von hydrothion- und hydrothionig-saurem Ammoniak. FOURCROY. — Die Zersetzung durch Schwefelkohlenstoff (S. 642). — c. Iod zersetzt sich mit Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur, jedoch nur bei Gegenwart von Wasser, in Iodstickstoff und in Hydriod-Ammoniak. ($4NH^3 + 6J = 3(NH^3, HJ) + NJ^3$). — d. Brom erzeugt mit Ammoniakgas, unter Entwicklung von Wärme und Stickgas, Hydrobrom-Ammoniak. BALARD. ($4NH^3 + 3Br = 3(NH^3, HBr) + N$). — e. Im Chlorgas verbrennt das Ammoniakgas bei gewöhnlicher Temperatur mit rother und weifser Flamme zu Stickgas und zu salzsaurem Ammoniak. Nach Atomen: $4NH^3 + 3Cl = 3(NH^3, HCl) + N$; nach Maafsen: 8 Maafse Ammoniakgas zersetzen sich mit 3 Maafs Chlorgas zu 1 M. Stickgas und zu Salmiak, indem 2 M. Ammoniakgas ihre 3 M. Wasserstoffgas an die 3 M. Chlorgas abtreten, um damit 6 M. salzsaures Gas zu erzeugen, die sich mit 6 M. Ammoniakgas zu Salmiak verdichten, während sich aus den zersetzten 2 M. Ammoniakgas 1 M. Stickgas entwickelt — Die einzelnen Blasen von Chlorgas, welche man in concentrirtes wässriges Ammoniak leitet, veranlassen kleine Verpuffungen nebst, im Dunkeln bemerklicher, Lichtentwicklung. SIMON (*Scher. J.* 9, 588). — Wirkt das Chlor auf Ammoniak, welches von einer stärkeren Säure gebunden und in Wasser gelöst ist, so erfolgt die Zersetzung durch Chlor langsamer, und der dabei aus dem Ammoniak geschiedene Stickstoff tritt in Verbindung mit einem Theil des Chlors. s. *Chlorstickstoff*. — f. Chlorschwefel zersetzt das Ammoniak in gewissen Fällen, unter starker Wärmeentwicklung, und liefert mannigfache Producte. s. *Schwefelstickstoff mit gröfserem Schwefelgehalt*, *Chlorschwefel-Ammoniak* und die *Verbindung* von *Chlorschwefel-Ammoniak mit Schwefelstickstoff-Ammoniak*. — Zweifach-Chlorselen zersetzt in der Wärme das Ammoniakgas. H. ROSE (*Pogg.* 52, 64).

Verbindungen. a. *Wässriges Ammoniak.* — *Liquides Ammoniak, Ammoniak* schlechtweg, *Salmiakgeist, ätzender Salmiakgeist, Spiritus salis ammoniaci causticus s. cum calce viva paratus.*

Das Ammoniakgas wird sehr schnell und unter beträchtlicher Wärmeentwicklung vom Wasser verschluckt. Eis verschluckt das Gas schnell unter Schmelzung und Temperaturerniedrigung. Nach Davy absorbirt 1 Maaſs Wasser bei + 10° und bei 29,8 Zoll engl. Barometerstand höchstens 670 Maaſse Ammoniakgas, also beinahe die Hälfte seines Gewichts; sein spec. Gewicht beträgt alsdann 0,875. Nach Dalton nimmt das Wasser bei gröſserer Kälte noch etwas über die Hälfte seines Gewichts auf, so dass sein spec. Gewicht bis zu 0,850 sinkt. Bei 24° absorbiren 100 Th. Wasser 8,41 und bei 55° 5,96 Th. Ammoniakgas. Osann. 6 Maaaſse Wasser geben 10 Maaſse gesättigtes wässeriges Ammoniak. Thomson. 1 Maaſs Wasser bildet durch Aufnahme von 505 Ammoniakgas 1,5 M. Flüssigkeit von 0,900 spec. Gewicht; diese gibt, mit gleichviel Wasser gemischt, eine Flüssigkeit von 0,9455 spec. Gew., also Ausdehnung. Ure.

Darstellung. Man bringt in den Glaskolben a (*App.* 50) oder, bei der Bereitung im Groſsen, in Gefäſse von Steingut, Kupfer oder Gusseisen, die mit einem gut schlieſsenden Deckel versehen sind, 1 Th. Salmiak (oder schwefelsaures Ammoniak, durch gelindes Rösten von brenzlichem Oele befreit) in Stücken, übergieſst ihn mit einer erkalteten Kalkmilch, durch Löschen von ¾ bis 1 Th. Kalk mit 3 bis 4 Th. Wasser erhalten, und verbindet das Gefäſs, wie bei der Bereitung der Salzsäure (s. 742), mittelst dreier Schenkelröhren, von welchen die mittlere eine Weltersche, mit 3 Woulfeschen Flaschen, von welchen die erste sehr wenig Wasser hält, die zweite so viel destillirtes Wasser, wie man Salmiak anwendet, und die dritte eine kleinere Menge. Die 2 ersten Flaschen sind mit kaltem Wasser und feuchtem Papier umgeben. Man erhitzt gelinde, langsam steigend, damit die Masse nicht übersteigt, bis ¼ bis ½ des Wassers aus dem Kolben a in die erste Flasche b übergegangen ist. — In der ersten Flasche erhält man schwaches, und oft durch brenzliches Oel des Salmiaks gelb gefärbtes wässriges Ammoniak, welches bei der nächsten Arbeit zum Salmiak und Kalkbrei im Kolben a gegossen werden kann. In der zweiten Flasche erhält man reines und starkes Ammoniak; soll es ganz concentrirt sein, so darf die Menge des Wassers darin bloſs ⅔ vom Salmiak betragen. Die dritte Flasche hält sehr schwaches und reines Ammoniak.

Destillation aus einer Retorte in eine Vorlage, oder aus einer Blase mit Helm in eine Vorlage gibt ein minder reines Präparat

Bei Zusatz von weniger Wasser zum Kalk backt der aus Chlorcalcium und Kalk bestehende Rückstand auf dem Boden des Kolbens fester. Diesem Festsetzen der Masse wirkt man nach Wiegleb (*Taschenb.* 1781, 149) durch Zusatz von wenig Kochsalz entgegen. Auch kann man den Salmiak mit gepulvertem gebrannten Kalk oder mit, durch ⅓ Wasser zu einem trocknen Pulver gelöschtem, Kalkhydrat erhitzen. Entweder mengt man die beiden Pulver, wobei jedoch viel Ammoniak vor dem Einfüllen ver-

loren geht; und sich beim Erhitzen eine geschmolzene Masse erzeugt, welche beim Erkalten Reifsen des Glaskolbens veranlasst; oder man bringt den Salmiak in groben Stücken zu unterst und das Kalkpulver darüber; hier lässt der verdampfende Salmiak einen hohlen Raum, wodurch der Kolben unversehrt erhalten wird. Diese Methode hat zwar den Vorzug, dass sie fur gleiche Mengen Product kleinerer Gefäfse bedarf, und in gusseisernen Kolben, die man sehr langsam erhitzt, bequem ausgeführt werden kann; allein ein Theil Salmiak verdampft, und verunreinigt nicht nur die Flüssigkeit der ersten Flasche, sondern kann auch die erste Schenkelröhre verstopfen und dadurch eine gefährliche Explosion bewirken. Auch geht hierbei mehr brenzliches Oel mit dem Ammoniak über. Endlich hält das erzeugte Chlorcalcium einen Theil des Ammmoniaks fest zurück und verringert damit die Ausbeute.

Verunreinigungen des wässrigen Ammoniaks: Kohlensaures Ammoniak, wenn der angewandte Kalk viel Kohlensäure hält, oder die Flüssigkeit später der Luft dargeboten wurde. Sie trübt Kalkwasser, wenigstens beim Erwärmen.

Salzsaures Ammoniak; mechanisch oder in Dampfgestalt in das erste Gefäfs übergerissen. Sie trubt, mit reiner Salpetersäure übersättigte, Silberlösung; sie lässt beim Verdunsten Salmiak.

Kalk und *salzsaurer Kalk*; mechanisch in das erste Gefäfs übergerissen. Bleibt beim Verdampfen.

Kupfer und Zinn; bei Anwendung kupferner oder zinnerner Helme, Kühlröhren oder Schenkelröhren. Bräunt sich mit Hydrothion, nach der Sättigung mit Salzsäure; lässt beim Abdampfen die Metalloxyde.

Brenzliches Oel; vom Salmiak. Gelbe Färbung, Geruch.

Eigenschaften. Wasserhelle Flüssigkeit. Spec. Gewicht zwischen 1,000 und 0,850, je nach dem Gehalte an Ammoniak. Gefriert in concentrirter Gestalt erst bei — 38 bis 41° zu glänzenden biegsamen Nadeln, bei — 49° zu einer grauen gallertartigen Masse, wobei es fast ganz geruchlos wird. Fourcroy u. Vauquelin. — Riecht wie das Ammoniakgas, schmeckt brennend, scharf, urinos. — Verliert noch weit unter 100° den gröfsten Theil seines Ammoniaks. Nach Thomson soll es schon bei 55° völlig entweichen. vgl. jedoch Osann's Angabe (S 834, oben). Beim Auflösen von Kalihydrat in wässrigem Ammoniak entwickeln sich Blasen von Ammoniakgas, die vom obern Theile der Flüssigkeit wieder verschluckt werden. Walter.

Gehalt des wässrigen Ammoniaks an Ammoniak.

Nach Dalton (*in s. N. Syst.* 2, 230).

Spec. Gew.	Amm. proc.	Siedpunct.
0,85	35,3	— 4°
0,86	32,6	+ 3,5
0,87	29,9	10
0,88	27,3	17
0,89	24,7	23
0,90	22,2	30
0,91	19,8	37
0,92	17,4	44
0,93	15,1	50
0,94	12,8	57
0,95	10,5	63
0,96	8,3	70
0,97	6,2	79
0,98	4,1	87
0,99	2	92

Nach H. Davy (*in s. El.* 1, 241).

Spec Gew.	Amm. proc.
0,8750	32,3*
0,8857	29,25
0,9000	26
0,9054	25,37*
0,9166	22,07
0.9255	19,54
0,9326	17,52
0,9385	15,88
0,9435	14,53
0,9476	13,46
0,9513	12,40
0,9545	11,56
0,9573	10,82
0,9597	10,17
0,9616	9,6
0,9692	9,5*

Nach Ure (*Schw.* 32, 58).

Spec. Gew.	Amm. proc.	Spec. Gew.	Amm. proc.
0,8914	27,940	0,9363	15,900
0,8937	27,633	0,9410	14,575
0,8967	27,038	0,9455	13,250
0,8983	26,751	0,9510	11,925
0,9000	26,500	0,9564	10,600
0,9045	25,175	0,9614	9,275
0,9090	23,850	0,9662	7,950
0,9133	22,525	0,9716	6,625
0,9177	21,200	0,9768	5,500
0,9227	19,875	0,9828	3,975
0,9275	18,550	0,9887	2,650
9,9320	17,225	0,9945	1,325

In H. DAVY's Tabelle sind die 3 mit Sternchen bezeichneten Zahlen durch den Versuch, die übrigen durch Rechnung gefunden. RICHTER's Tabelle (dessen *Stöchiometrie* 3, 233).

b. Mit Phosphoroxyd. — c. Mit Schwefelkohlenstoff. — d. Mit Schwefelphosphor. — e. Mit Iod? — f. Mit Phosgen. — g. Mit Chlorboron. — h. Mit Chlorphosphor. — i. Mit Chlorschwefel. — k. Mit kohlensaurem Chlorschwefel. — l. Mit Fluorboron.

m. Mit den Säuren, mit denen es die *Ammoniaksalze* bildet. Das Ammoniak kann sich mit den Wasserstoffsäuren ohne Zutritt von Wasser vereinigen. Diese Verbindungen lassen sich auf dreierlei Weise betrachten: 1. Nach der alten Ansicht als wasserstoffsaures Ammoniak. Hiernach ist der Salmiak: NH^3,HCl. — 2. Nach KANE als wasserstoffsaures Hydramid. H,Ad, HCl. — 3. Nach BERZELIUS als Verbindung des Ammoniums, einer den Metallen in vielen Verhältnissen ähnlichen Verbindung von 1 At. Stickstoff und 4 At. Wasserstoff mit Chlor. Hiernach ist der Salmiak: NH^4,Cl, dem KCl,NaCl u. s. w. entsprechnnd, deren Krystallform er auch besitzt. Fügt man zu wässrigem Chlor-Glycium Ammoniak, so erfolgt nach dieser Theorie die Fällung des Metalloxyds unter Zersetzung von Wasser: $GCl + HO + NH^3 = NH^4Cl + GO$.

Mit den Sauerstoffsäuren dagegen verbindet sich das Ammoniak in der Regel nur bei Gegenwart von Wasser, von welchem das Salz 1 At. innig bindet, welches sich in der Hitze nicht ohne Zersetzung des Salzes austreiben lässt. Dieses eigenthümliche Verhalten erklärt BERZELIUS folgendermafsen: Das Ammonium, NH^4, verwandelt sich durch Aufnahme von 1 At. Sauerstoff in Ammoniumoxyd, NH^4,O, welches, dem Kali und andern salzfähigen Oxyden entsprechend, der Verbindung mit Sauerstoffsäuren fähig ist. Hiernach ist schwefelsaures Ammoniak nicht $NH^3,SO^3 + HO$, sondern $NH^4,O + SO^3$. — KANE betrachtet das Ammoniak, HAd, als eine Salzbasis, mit HO, MgO, MnO, ZnO, FeO, CoO, NiO, CuO, kurz mit den Basen von GRAHAM's *Magnesia-Reihe* isomorph. Häufig zeigen sich 2 dieser Basen, je zu 1 At. mit 1 At. Säure innig verbunden. So bleibt nach GRAHAM beim Erhitzen von Zinkvitriol, $ZnO,SO^3,7HO$ bis zu 100° eine Verbindung von 1 At. Schwefelsäure mit 1 Zinkoxyd und 1 Wasser = ZnO,HO,SO^3, übrig, aus welcher erst nahe bei 238° das Wasser ausgetrieben wird. Diesen Salzen, welche 1 At. Säure auf 1 At. Metalloxyd und 1 At. Wasser halten, entsprechen die gewöhnlichen sauerstoffsauren Ammoniaksalze, nur dass in ihnen das Metalloxyd durch Hydramid vertreten ist, und das schwefelsaure Ammoniak ist hiernach: HAd,HO,SO^3.

Man erhält die meisten Ammoniaksalze durch unmittelbares Zusammenbringen des Ammoniaks oder kohlensauren Ammoniaks mit den Säuren.

Obgleich die Affinität des Ammoniaks gegen die Säuren geringer ist, als die der übrigen Alkalien, so neutralisirt es dieselben doch am vollständigsten. Die Ammoniaksalze zeigen meistens einen stechendsalzigen, etwas urinosen Geschmack. Im Feuer werden alle wasserstoffsaure Ammoniaksalze und das kohlensaure Ammoniak unzersetzt verflüchtigt, die übrigen sauerstoffsauren Ammoniaksalze entwickeln in der Hitze entweder das unzersetzte Ammo-

niak, während die unzersetzte Säure bleibt (Phosphorsäure), oder der Wasserstoff des Ammoniaks verbindet sich ganz oder zum Theil mit dem Sauerstoff der Säure unter Bildung von Wasser und Entwicklung von Stickgas (Schwefelsäure). — Viele sauerstoffsaure Ammoniaksalze, selbst der Salmiak, verlieren bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft und vorzüglich beim Abdampfen ihrer wässrigen Lösung einen Theil des Ammoniaks, so dass im Rückstande die Säure vorwaltend wird. — Die in Wasser gelösten Ammoniaksalze liefern mit Chlorgas theils Salzsäure und Stickgas, theils, wenn das Salz eine stärkere Säure hält, Salzsäure und Chlorstickstoff. Dulong. Wässrige unterchlorige Säure gibt mit trocknen Ammoniaksalzen, aufser Wasser, Chlorstickstoff und Stickgas, mit gelösten Stickgas und Chlor. Balard. — Fixe Alkalien, Bleioxyd u. s. w. entwickeln beim Zusammenreiben, besonders bei Gegenwart von wenig Wasser, aus den Salzen das Ammoniak, welches durch den Geruch, durch die Röthung von darüber gehaltenem Curcumapapier, und durch den Nebel, den ein mit Salzsäure befeuchteter Glasstab über dem Gemeng erzeugt, erkannt wird. Bittererde treibt blofs die Hälfte des Ammoniaks aus, ein Doppelsalz bildend (*Schema* 96).

Alle Ammoniaksalze sind in Wasser löslich und zwar meistens leicht. Ihre nicht zu verdünnte Lösung gibt krystallischkörnige Niederschläge mit concentrirter schwefelsaurer Alaunerde (Ammoniak-Alaun), mit Zweifach-Chlorplatin (Chlor-Platin-Ammonium) und, oft erst nach längerer Zeit, mit Weinsäure (zweifach weinsaures Ammoniak); nur die sehr concentrirte Lösung der Ammoniaksalze gibt auch mit Ueberchlorsäure, Kieselflusssäure und Kohlenstickstoffsäure einen Niederschlag. Salmiak in so viel Wasser gelöst, dass 1 Th. Ammoniak auf 100 Th. Wasser kommt, gibt mit der Platinlösung einen starken Niederschlag; bei 200 Th. Wasser einen schwachen, bei 400 Th. einen sehr schwachen und bei 800 Th. Wasser erst nach 12 Stunden ein wenig. Lassaigne (*J. Chim. med.* 8, 528). Verdünnter Weingeist über gepulverten Ammoniaksalzen erhitzt und dann entzündet, zeigt eine blaue oder violette Flamme.

Die Ammoniaksalze bilden viele Doppelsalze mit den Salzen des Natrons, der Bittererde, der Alaunerde, des Manganoxyduls, des Zink-, Kobalt-, Nickel-, Kupfer-, Platin-, Palladium-, Rhodium- und Iridium-Oxyds, und andern.

Die Verbindungen trockner Sauerstoffsäuren mit Ammoniak können mit H. Rose als *Ammonsalze* unterschieden werden. *s. kohlensaures, schwefligsaures* und *schwefelsaures Ammon.*

n. Mit mehreren schweren Metalloxyden, wie Chrom-, Tellur-, Zink-, Kadmium-, Zinn- und Blei-Oxyd, Zinn-

oxydul, Eisenoxydul, Kobalt- und Nickel-Oxydul, Kupfer-Oxydul und -Oxyd, und mit Silberoxyd bildet das wässrige Ammoniak Auflösungen; mit Vanad-, Uran-, Antimon-, Quecksilber-, Silber-, Gold-, Platin- und Rhodium-Oxyd bildet das Ammoniak noch feste, zum Theil verpuffende Verbindungen.

o. Mit vielen trocknen *sauerstoffsauren Metalloxyden*, welche das Ammoniakgas reichlich und nach bestimmter Atomzahl und oft unter Wärmeentwicklung absorbiren. Das Ammoniak vertritt in diesen Verbindungen das Krystallwasser; sie verlieren ihr Ammoniak beim Erhitzen ganz oder zum Theil und sie zersetzen sich meistens beim Zusatz von Wasser. H. ROSE (*Pogg.* 20, 147).

p. Mit vielen Iodmetallen, Brommetallen und Chlormetallen, welche, theils dem Ammoniakgas dargeboten, welches sie oft unter Wärmeentwicklung verschlucken, theils auf nassem Wege, je nach ihrer Natur ½, 1, 2 oder 3 At. Ammoniak, HAd, aufnehmen, welches in diesen Verbindungen die Stelle von Wasser, HO, vertritt. Manche dieser Verbindungen verlieren ihr Ammoniak schon beim Aussetzen an die Luft, andere, doch nicht alle, beim Erhitzen, welches bei manchen die Sublimation von Hydriod-, Hydrobrom- oder Hydrochlor-Ammoniak veranlasst. Wasser zersetzt dieselben meistens, theils unter Auflösung des Haloidsalzes und Ausscheidung des Ammoniaks (Chlorcalcium), theils unter Fällung von Metalloxyd. Aber einige Verbindungen lösen sich unzersetzt in Wasser, und die Lösung hält öfters einen Theil des Ammoniaks in einem ähnlichen Zustande, wie im trocknen schwefelsauren Ammon, so dass Platinlösung daraus nur einen Theil des Ammoniaks fällt. vgl. FARADAY, H. ROSE, PERSOZ, RAMMELSBERG in den (S. 783) citirten Abhandlungen.

q. Mit Fluorsilicium. — r. Mit Cyanmetallen. — s. Mit vielen andern organischen Verbindungen.

C. *Ammonium.* NH^4.

KANES *Sousamidide d'hydrogène* = H^2,Ad.

Nicht für sich bekannt. — Im Ammoniumamalgam mit Quecksilber verbunden. Aufserdem nach BERZELIUS in den Ammoniaksalzen, theils mit dem Radical der Wasserstoffsäure, theils als Ammoniumoxyd mit der Sauerstoffsäure verbunden (S. 889).

Theorieen über das Ammoniak.

1. *Alte Theorie:* Das Ammoniak, NH^3, ist ein Alkali. Die Verbindungen, die es mit Wasserstoffsäuren eingeht, sind wasserstoffsaures Ammoniak. So gibt das Ammoniak mit Salzsäure salzsaures Ammoniak = NH^3,HCl. Mit Sauerstoffsäuren vereinigt sich das Ammoniak fast blofs bei Gegenwart von 1 At. Wasser, welches vielleicht dadurch die Verbindung

möglich macht, dass es gleich dem Ammoniak Wasserstoff und gleich der Sauerstoffsäure Sauerstoff hält. Nach dieser Ansicht ist das schwefelsaure Ammoniak: NH^3,HO,SO^3. Tritt zum Ammoniak noch 1 At. H, so entsteht eine blofs im Ammoniumamalgam bekannte Verbindung, NH^4.

2. *Ammoniumtheorie von* Berzelius. Sie ist früher von Ampère (*Ann. Chim. Phys.* 2, 6) versucht, aber erst von Berzelius consequent durchgeführt worden. Das Ammoniak bildet mit Wasserstoffsäure nicht wasserstoffsaures Ammoniak, sondern es verwandelt sich durch Aufnahme des Wasserstoffs der Säure in Ammonium, NH^4, welches sich dann mit dem Radicale der Säure vereinigt. So gibt das Ammoniak mit Salzsäure Chlorammonium = NH^4,Cl. Das Ammonium NH^4 ist eine metallähnliche Verbindung oder ein zusammengesetztes Metall; tritt zu ihm 1 At. Sauerstoff (oder, was dasselbe ist, zu 1 At. NH^3 1 At. HO), so entsteht ein salzfähiges Metalloxyd, das Ammoniumoxyd, NH^4O, welches fähig ist, gleich Kaliumoxyd, KO, mit dem es isomorph ist, mit Sauerstoffsäuren Salze zu bilden. Hiernach ist das schwefelsaure Ammoniak richtiger als schwefelsaures Ammoniumoxyd zu betrachten = NH^4O,SO^3.

Diese Ansicht gewährt folgende Vortheile: 1. Sie erklärt die grofse Aehnlichkeit in physischen und chemischen Verhältnissen des salzsauren Ammoniaks als Chlorammoniums mit dem Chlorkalium und andern Chlormetallen, die des Iod-Ammoniums mit den Iodmetallen u. s. w. — 2. Wenn man die Existenz wasserstoffsaurer Salze verwirft (S. 467—470), so beseitigt diese Ansicht die Ausnahme, welche die Verbindungen des Ammoniaks mit Wasserstoffsäuren machen würden. — 3. Die Theorie erklärt genügend, warum sich die Sauerstoffsäuren nur bei Gegenwart von Wasser mit dem Ammoniak zu verbinden pflegen, weil dieses das Ammoniak erst in das Ammoniumoxyd zu verwandeln hat, welches die Salzbasis abgibt.

Andererseits ist Folgendes zu beachten: 1. Es ist unwahrscheinlich, dass das Ammoniak im Stande ist, dem Chlor der Salzsäure den Wasserstoff zu entziehen, und setzt wenigstens eine äufserst grofse Affinität des Chlors zum Ammonium voraus. — 2. Wenn das Ammoniak erst durch Aufnahme von 1 At. Wasser zu einer Basis, dem Ammoniumoxyd wird, so sieht man nicht ein, wofür man das Ammoniak zu halten hat, welches doch selbst in völlig trocknem Zustande Curcuma röthet, und welches alkalischen Geschmack und andere alkalische Eigenschaften zeigt. — 3. Der Phosphorwasserstoff PH^3 hat eine dem Ammoniak, NH^3, analoge Zusammensetzung und bildet sowohl mit Hydriod als mit Hydrobrom krystallische Verbindungen, denen des Ammoniaks ähnlich. Entweder betrachtet man nun, der Ammoniumtheorie entsprechend, auch den Hydriod-Phosphorwasserstoff als PH^4,J, und wird dadurch zu der Annahme einer hypothetischen Verbindung, PH^4 genöthigt; oder man sieht die Verbindung als PH^3,HJ an, und hebt durch diese Aenderung der Formel die Aehnlichkeit in der Zusammensetzung auf, während die der physischen und chemischen Verhältnisse nicht gering ist — 4. Es ist auffallend, dass man das Ammoniumoxyd, NH^4,O, nicht für sich erhalten kann. — 5. Ob das Ammonium, wenn man es darstellen könnte, eine metallische Natur zeigen würde, bleibt dahin gestellt.

3. Kanes *Amid-Theorie.* Das Amid, H^2N, ist ein schwacher Salzbilder; aus seiner Verbindung mit 1 At. H entsteht das Ammoniak, *Hydramid*, oder *Amidwasserstoff, Amidide d'hydrogène* = HAd. Dieses ist eine Basis, dem Wasser, HO ähnlich, und gehört mit diesem zu der isomorphen Magnesia-Reihe von Graham (CaO, MgO, MnO, ZnO, FeO, CoO, NiO, CuO). Es vereinigt sich als solches mit den Wasserstoffsäuren, und liefert also mit Salzsäure: HAd,HCl. Aehnliche Verbindungen, in welchen es HO vertritt, liefert es mit Chlormetallen u. s. w. Auch geht es mit wenigen trocknen Sauerstoffsäuren Verbindungen ein, z. B. mit Schwefelsäure HAd,SO^3, oder nach der Binar-Salztheorie (S. 473): H,SO^3Ad. Das Ammonium, NH^4, ist nach dieser Ansicht

eine Verbindung von 2 At. Wasserstoff mit 1 Amid = H^2Ad, ein *Sousamidide d'hydrogène.* Das Ammoniumoxyd, NH^4,O, von BERZELIUS besteht nach KANE aus 2 Salzbasen, nämlich aus Amidwasserstoff und Wasser = HAd,HO. In den gewöhnlichen sauerstoffsauren Ammoniaksalzen ist daher 1 At. Säure mit 1 At. Ammoniak und 1 At. Wasser, also mit 2 At. Basis verbunden. Hiernach ist das schwefelsaure Ammoniak; HAd,HO,SO^3. Während HAd für sich isomorph ist mit den Basen der Magnesiareihe, so ist HAd,HO meistens isomorph mit dem Kali und Natron (S. 85 unten). Hiermit hängt zusammen, dass auch CaO,HO im Skolezith das NaO im Natrolith vertritt (S. 84, 23). Es scheint hieraus hervorzugehen, dass KO oder NaO vertreten werden können durch HAd,HO oder CaO,HO, kurz dass 2 Atom Basis aus der Magnesiareihe 1 At. Kali oder Natron in den Verbindungen vertreten. Auch sind die Salze des Zinks, Nickels, Kupfers u. s. w., aus Wasser krystallisirt, darin den gewöhnlichen Ammoniaksalzen analog, dass sie 1 At. Wasser innig gebunden enthalten (S. 836).

Wie es sich auch mit diesen 2 Theorieen verhalten möge, denen ohne Zweifel etwas Wahres zu Grunde liegt, so lässt sich jedenfalls Folgendes daraus fest halten: NH^2 ist eine dem Sauerstoff, Chlor, Iod u. s. w. ähnliche Verbindung; — NH^3 ist eine Salzbasis, vielleicht isomorph mit dem Wasser, und den Basen der Magnesiareihe; — NH^4 verhält sich einem Metall ähnlich; — NH^3,HO, oder NH^4O ist wiederum eine Salzbasis, mit dem Kali und Natron isomorph.

Stickstoff und Kohlenstoff.

Cyan und die hiermit zusammenhängenden Verbindungen s. bei den *organischen Verbindungen.*

Kohlensaures Ammoniak.

a. *Trocknes einfach kohlensaures Ammon.* — Nach welchem Verhältnisse man auch Ammoniakgas und kohlensaures Gas in völlig trocknem Zustande zusammentreten lässt, so verdichten sie sich langsam und unter Wärmeentwicklung nach dem Verhältnisse von 1 Maafs Kohlensäure auf 2 M. Ammoniak. GAY-LUSSAC, J. DAVY, H. ROSE. — 1. Man leitet 1 Maafs kohlensaures Gas, mit 2 M. Ammoniakgas gemengt, durch mehrere stark erkältete Glasröhren, in die sich das Salz sublimirt, zerschneidet sie, und nimmt es schnell heraus. — 2. Man sublimirt ein Gemenge von trocknem schwefelsauren Ammon und trocknem kohlensauren Natron bei Abhaltung aller Feuchtigkeit. H. ROSE.

Weifse Masse; riecht nach Ammoniak, H. ROSE; reagirt stark alkalisch, verdampft schon über 60°, und verdichtet sich wieder unter 60°. J. DAVY. Spec. Gew. des Dampfs (S. 249).

	Berechnung.		H. ROSE.
NH^3	17	43,59	44,69
CO^2	22	56,41	55,45
NH^3,CO^2	39	100,00	100,14

	Maafs	sp. Gew.
Ammoniakgas	$^2/_3$	0,3929
Kohlensaures Gas	$^1/_3$	0,5084
Dampf	1	0,9013

Hiernach verbinden sich beide Gase ohne Verdichtung. J. DAVY, BINEAU (*Ann. Chim. Phys.* 67, 240), H. ROSE — Das Salz lässt sich ohne Aenderung der Mischung wiederholt sublimiren. H. ROSE.

Wässrige Säuren entwickeln aus dem Salze Kohlensäure, und fixe Alkalien Ammoniak. H. Rose. Salzsaurer Kalk fällt aus seiner Lösung kohlensauren Kalk, ohne Gasentwicklung. J. Davy. Trocknes Chlorgas zersetzt das trockne Salz erst in einigen Tagen in Salmiak, Kohlensäure und Stickgas. Die Dämpfe der wasserfreien Schwefelsäure, darüber geleitet, bilden unter Austreibung der Kohlensäure trocknes schwefelsaures Ammon. In schwefligsaurem Gas erwärmt, liefert es ein pomeranzengelbes Sublimat von trocknem schwefligsauren Ammon. In salzsaurem Gas zersetzt es sich erst beim Erwärmen in Kohlensäure und Salmiak; in Hydrothiongas erwärmt, liefert es Hydrothion-Ammoniak. Nicht völlig vor Feuchtigkeit geschützt, scheint es sich in b umzuwandeln. H. Rose. Die Auflösung dieses Salzes in Wasser verhält sich wie eine Auflösung eines der folgenden Salze, mit der angemessenen Menge Ammoniak versetzt. Mitscherlich.

b. *Wasserhaltendes einfach kohlensaures Ammoniak.* — 1. Man erwärmt gelinde käufliches anderthalb kohlensaures Ammoniak oder ein Gemenge von Salmiak und kohlensaurem Natron in einer Retorte, deren Hals durch eine in Quecksilber tauchende Glasröhre verlängert ist; zuerst entweicht reine Kohlensäure, dann sublimirt sich b im Ende des Retortenhalses. J. Davy, H. Rose. Später sublimiren sich andere Salze. — 2. Man erhitzt das käufliche Salz in Weingeist oder Aether, und befreit das sublimirte Salz b im Vacuum über Vitriolöl vom anhängenden Weingeist oder Aether. Hünefeld (*J. pr. Chem.* 7, 25), H. Rose. — Krystallisch; lässt sich ohne Zersetzung wiederholt sublimiren. — Es zerfliefst an der Luft, löst sich leicht in Wasser, und lässt sich aus der Lösung nicht mehr erhalten, weil, auch bei gewöhnlicher Temperatur, im Vacuum Ammoniak entweicht und saures Salz bleibt. Die sehr verdünnte Lösung fällt den salzsauren Kalk erst nach einiger Zeit, was charakteristisch für das einfach kohlensaure Ammoniak ist. H. Rose.

	Berechnung.		H. Rose.
2 NH^3	34	39,08	39,27
2 CO^2	44	50,58	50,09
1 HO	9	10,34	10,64
2 $NH^3,HO,2CO^2$	87	100,00	100,00

Ist zu betrachten als $NH^3,CO^2 + NH^3,HO,CO^2$.

c. *Fünfviertel kohlensaures Ammoniak.* — α. *Mit 4 At. Wasser.* — Sublimirt sich bei langsamer Erhitzung des käuflichen anderthalb kohlensauren Salzes in der Wölbung der Retorte in krystallischen Rinden.

β. *Mit 5 At. Wasser.* — 1. Man sublimirt dasjenige anderthalb kohlensaure Ammoniak, welches 5 At. Wasser hält. — 2. Man erhitzt in der Retorte das Salz α, bis der

Inhalt zu einer klaren Flüssigkeit geschmolzen ist; hierbei entwickelt sich Kohlensäure und sublimirt sich Salz β, während der geschmolzene Rückstand beim Erkalten zu Salz γ. *Mit 12 At. Wasser* erstarrt. H. ROSE.

		Berechnung.	H. ROSE.			Berechnung.	H. ROSE.			Berechnung.	H. ROSE.
4 NH^3	68	31,78	31,13		68	30,49	30,53		68	23,78	22,70
5 CO^2	110	51,40	52,92		110	49,33	48,56		110	38,46	38,31
4 HO	36	16,82	15,95	5	45	20,18	20,91	12	108	37,76	38,99
α	214	100,00	100,00	β	223	100,00	100,00	γ	286	100,00	100,00

Das Salz α betrachtet H. ROSE = 3 (NH^3,CO^2) + $NH^4O,2CO^2,3HO$; auch lässt es sich ansehen = 2 (NH^3,HO,CO^2) + 2 $NH^3,2HO,3CO^2$.

d. *Anderthalb.* — α. *Mit 2 At. Wasser.* *Sal alkali volatile, Sal volatile salis ammoniaci; käufliches kohlensaures Ammoniak;* durch trockne Destillation von Knochen, Hirschhorn u. s. w. erhalten und mit thierisch brenzlichem Oele verunreinigt: *flüchtiges Hirschhornsalz, Sal volatile Cornu Cervi.* — Wird erhalten durch Erhitzen eines Gemengs von 1 Th. Salmiak (oder schwefelsaurem Ammoniak) mit 2 Th. Kreide, bis zu anfangendem Glühen, im Kleinen in einer Glasretorte mit gläserner Vorlage, im Grofsen in einer irdenen oder gusseisernen Retorte mit einer Vorlage von Steingut oder Blei, die man, nachdem sie sich durch mehrere Destillationen hinreichend gefüllt hat, zerschlägt oder aufschneidet. $(3CaO,CO^2)$ + 3 (NH^3,HCl) = 3 CaCl + 2 $NH^3,2HO,3CO^2$ + NH^3 + HO; das 1 At. NH^3 und HO verflüchtigt sich im Anfange der Erhitzung, hierauf geht das Salz d als eine Flüssigkeit über, welche in der Vorlage bald erstarrt. vgl. O. FIGUIER (*J. Pharm.* 17, 237; auch *N. Tr.* 24, 1, 252). — Man kann auch das durch trockne Destillation thierischer Stoffe erhaltene Hirschhornsalz durch 1 bis 2malige Sublimation mit der anderthalbfachen Menge Thierkohle in gusseisernen Kolben, auf welche gläserne gestülpt sind, vom brenzlichen Oel befreien. Jedoch erhält das Salz bei wiederholter Sublimation eine andere Zusammensetzung, indem sich Salz b und c beimengt; daher ist auch das käufliche Salz oft reicher an Ammoniak.

Verunreinigungen: Unterschwefligsaures Ammoniak; bei der Darstellung aus schwefelsaurem Ammoniak oder aus Salmiak, der schwefelsaures Ammoniak hält. Das mit Essigsäure neutralisirte Salz gibt mit salpetersaurem Silberoxyd einen weifsen, sich bald schwärzenden Niederschlag. PFAFF (*Schw.* 55, 237). — *Schwefelsaures Ammoniak;* aus demselben Grunde. Das mit Salzsäure neutralisirte Salz fällt salzsauren Baryt. — *Salmiak.* Das mit reiner Salpetersäure neutralisirte Salz fällt Silberlösung weifs. — *Blei*, bei Anwendung bleierner Vorlagen. Theilt dem Theil des Salzes, der mit der Vorlage in Berührung war, eine graue Farbe mit. Das Salz mit etwas überschüssiger verdünnter Salpetersäure gekocht, gibt eine Lösung, welche die Reactionen des Bleies zeigt. — *Kalk* und *Chlorcalcium*, durch mechanische Verunreinigung, bleiben, gleich andern fixeren Stoffen, beim Verdampfen des Salzes zurück.

Durchscheinende strahlige Masse.					H ROSE.			
	Berechnung.		URE.	J. DAVY.	1)	2)	3)	KIRWAN.
2 NH^3	34	28,81	30,5	27,39	28,66	30,7		24
3 CO^2	66	55,93	54,5	54,58	50,55	53,4	56,23	52
2 HO	18	15,26	15,0	18,03	20,79	15,9		24
d, α	118	100,00	100,0	100,00	100,00	100,0		100

Die von H. Rose untersuchten Proben 1) und 2) des käuflichen Salzes hielten das Salz c, β beigemengt. Das Salz lässt sich betrachten als $2 NH^3, 2HO, 3CO^2$ oder nach H. Rose als $NH^3, CO^2 + NH^3, 2CO^2, 2HO$. Hierfür spricht die Zersetzung an der Luft.

Leitet man die Dämpfe der wasserfreien Schwefelsäure über das Salz, so erhält man salzsaures Gas und gewöhnliches schwefelsaures Ammoniak. In schwefligsaurem Gas bleibt das Salz in der Kälte unverändert; beim Erwärmen liefert es zuerst ein gelbes Sublimat von trocknem schwefligsauren Ammon, dann ein weifses von wasserhaltendem schwefligsauren Ammoniak. In Hydrothiongas erwärmt, wird es nur theilweise in Zweifach-Hydrothion-Ammoniak verwandelt. H. Rose. — Das Salz, für sich erhitzt, entwickelt, bei 49° anfangend, zuerst kohlensaures Gas, dann das Salz b, immer mehr mit anderthalb kohlensaurem Ammoniak gemischt und zuletzt dieses Gemisch mit überschüssigem Wasser. J. Davy. Nach dem Salze b sublimirt sich das Salz c; in der Retorte bleibt eine klare Flüssigkeit, welche beim Erkalten Krystalle von anderhalb kohlensaurem Ammoniak mit 5 At. Wasser absetzt, während in der Mutterlauge einfach kohlensaures Ammoniak gelöst bleibt. H. Rose. — Das Salz verwittert an der Luft zu einer zerreiblichen weifsen Masse von zweifach kohlensaurem Ammoniak, während trocknes kohlensaures Ammon a verdunstet; besonders schnell in gepulvertem Zustande. H. Rose. Nach Mitscherlich (*Lehrb.* 2, 100) verdunstet auf 1 At. Kohlensäure mehr als 1 At. Ammoniak; eine Auflösung von salzsaurem Baryt, neben dem Salze unter eine Luft haltende Glocke gestellt, wird daher bald ammoniakalisch. Nach Dalton (*Ann. Phil.* 15, 137) verdunstet reines Ammoniak. — Behandelt man das Salz mit weniger Wasser, als zur völligen Lösung erforderlich ist, so zieht das Wasser vorzugsweise einfach kohlensaures Ammoniak aus, und lässt doppelt saures ungelöst. Dalton, Scanlan (*N. Bibl. univ.* 17, 182), J. Davy, H. Rose. Setzt man daher zum Salze nach und nach klein Mengen von Wasser, und giefst sie nach völliger Sättigung ab, so zeigt die erste Flüssigkeit das gröfste spec. Gewicht, die folgende ein geringeres u. s. w., im Verhältniss, als das leichter lösliche einfach saure Salz in der Lösung ab- und das schwieriger lösliche zweifach saure zunimmt. Die erste Lösung, im Vacuum verdunstet, lässt verwitternde Krystalle von einfach saurem Salz; die letzten Lösungen enthalten blofs zweifach saures; der Theil des zweifach sauren Salzes, der ungelöst bleibt, besitzt noch die Gestalt des angewandten Salzes d. Scanlan.

Die durch mehr Wasser erhaltene vollständige Lösung des Salzes entwickelt beim Erhitzen so lange kohlensaures Gas nebst wenig Ammoniak, bis in der Lösung nur noch einfach saures Salz zurück ist. Eben so verhält sich die Lösung aller übrigen Salze, die auf 1 At. Ammoniak mehr als 1 At. Kohlensäure halten. H. Rose. — Das Salz mit Weingeist oder Aether gekocht, entwickelt zuerst Kohlen-

säure und gibt dann ein Sublimat vom Salz b. HÜNEFELD, H. ROSE. — Bei gewöhnlicher Temperatur zieht Weingeist von 0,829 spec. Gew. aus dem Salze fast bloſs Ammoniak mit sehr wenig Kohlensäure aus, und lässt zweifach saures Salz. Schwächerer Weingeist nimmt daraus auſser freiem Ammoniak auch etwas einfach kohlensaures auf. J. DAVY.

Die Lösung des Salzes in Wasser ist der *Spiritus salis ammoniaci aquosus*. Bei der früheren Bereitungsweise desselben durch Destillation von Salmiak mit kohlensaurem Kali und Wasser wurde eine Flüssigkeit erhalten, welche einfach kohlensaures und in dem Falle auch ätzendes Ammoniak hielt, wenn überschüssiges kohlensaures Kali angewandt wurde, weil dieses sich in doppelt kohlensaures verwandelt. — Wendet man so viel Wasser an, dass völlige Lösung erfolgt, so löst sich 1 Th. Salz bei 13° in 4 Th. Wasser; bei 16,7° in 3,3, bei 32,2° in 2,7, bei 40,6° in 2,4 und bei 49° in 2 Th. Wasser. Aus der in der Wärme gesättigten Lösung schieſst beim Erkalten zweifach saures Salz an. J. DAVY. Weingeist fällt aus der gesättigten Lösung ebenfalls krystallisirtes zweifach saures Salz. FISCHER (*Schw.* 53, 123). Dieser Niederschlag ist die ehedem sogenannte *Offa Helmontii.*

β. *Mit 5 At. Wasser.* — Man erhitzt das Salz d, α gelinde in einer Retorte, deren Hals sich in eine Glasröhre endigt, die unter Quecksilber taucht, bis der Rückstand zu einer klaren Flüssigkeit geschmolzen ist. Aus dieser krystallisirt beim Erkalten das Salz d, β einige Wochen hindurch, während die Mutterlauge einfach kohlensaures Ammoniak gelöst hält.

Sechsseitige dünne Tafeln, an der Luft zu zweifach kohlensaurem Ammoniak verwitternd. H. ROSE.

	Berechnung.		H. ROSE.
2 NH^3	34	23,45	23,56
3 CO^2	66	45,52	45,55
5 HO	45	31,03	30,89
d, β	145	100,00	100,00

e. *Siebenviertel kohlensaures Ammoniak.* — Entsteht bei der Destillation des zweifach kohlensauren Ammoniaks mit 3 At. Wasser.

	Berechnung.		H. ROSE.
4 NH^3	68	20,60	19,41
7 CO^2	154	46,67	47,70
12 HO	108	32,73	32,89
e.	330	100,00	100,00

Etwa: $NH^3,HO,CO^2 + 3(NH^3,HO,2CO^2) + 8 HO$?

f. *Zweifach kohlensaures Ammoniak.* — α. *Mit 2 At. Wasser.* — 1. Nur einmal krystallisch erhalten durch Verdunsten der Lösung des einfach kohlensauren Salzes im

Vacuum. — 2. Setzt sich bei raschem Abdampfen einer völlig gesättigten Lösung des käuflichen anderthalb sauren Salzes im Vacuum über Vitriolöl als ein schwer lösliches Pulver ab, welches man, ehe alle Flüssigkeit verdunstet ist, rasch zwischen Papier trocknet. — 3. Bleibt als Krystallmasse beim völligen langsamen Verdunsten der wässrigen Lösung des anderthalb sauren Salzes im Vacuum über Kali, Kalk oder Chlorcalcium. — 4. Eben so des $^9/_4$ sauren Salzes über Vitriolöl. H. Rose. — 5. Bleibt beim Aufbewahren des anderthalb kohlensauren Salzes in schlecht verschlossenen Gefäfsen zurück. J. Davy, H. Rose. — 6. Krystallisirt aus der wässrigen Lösung des anderthalb kohlensauren Salzes bei der Sättigung mit kohlensaurem Gas. J. Davy. — 7. Wird aus der Lösung des anderthalb sauren Salzes durch Weingeist gefällt. J. Davy. — 8. Bildet sich bisweilen bei der Darstellung des kohlensauren Ammoniaks im Grofsen. Phillips (*Ann. Phil.* 17, 110).

Das nach 1) erhaltene Salz hat dieselbe Krystallform, wie das zweifach kohlensaure Kali, dem es in der Zusammensetzung entspricht. H. Rose.

			Phillips.	J. Davy.	H. Rose.			
Berechnung.			8)		1)	2)	3)	5)
NH^3	17	21,52	21,16	21,56	21,39	21,24	21,12	21,60
$2\,CO^2$	44	55,69	55,50	56,01	56,09	55,42	55,95	55,88
$2\,HO$	18	22,79	23,34	22,43	22,52	23,34	22,93	22,52
f, α	79	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Die Zahlen 8), 1), 2), 3), 5) beziehen sich auf die Darstellungsweisen des untersuchten Salzes. — Es lässt sich betrachten als $NH^3,HO,CO^2 + HO,CO^2$. H. Rose.

β. *Mit 2½ At. Wasser.* — Man übergiefst das anderthalb saure Salz mit einer zur Lösung hinreichenden Menge kochendem Wasser, verschliefst die starke Flasche sogleich fest, um die Kohlensäureentwicklung zu hindern, und lässt die erhaltene Lösung langsam abkühlen, wo das Salz allmälig anschiefst. H. Rose.

Grofse wasserhelle Krystalle mit glatten glänzenden Flächen. Xsystem 2 und 2gliedrig. *Fig.* 69. u : u = 112° 9′; i : i = 136° 25′; y : y hinten = 118° 33′; p : i = 158° 12,5′; p : y = 149° 16,5′; i : t = 111° 47,5′; y : m = 120° 43,5′; i : u = 101° 56′; y : u = 115° 5′. Vollkommen spaltbar nach u. G. Rose. u : u = 111° 48′; i : i = 135° 40′; y : y = 117° 40′. Miller (*Phil. Mag. Ann.* 6, 40; auch *Pogg.* 28, 558).

γ. *Mit 3 At. Wasser.* — Sublimirt sich beim Erhitzen des Salzes c, β. H. Rose.

Berechnung.			H. Rose.	Schrader.	Berthollet.
$2\,NH^3$	34	20,36	20,02	19	20
$4\,CO^2$	88	52,70	52,89	56	55
$5\,HO$	45	26,94	27,09	25	25
f, β	167	100,00	100,00	100	100

Berechnung.			H. Rose.
NH^3	17	19,32	18,12
$2\,CO^2$	44	50,00	50,67
$3\,HO$	27	30,68	31,21
f, γ	88	100,00	100,00

Schraders und Bertholleт Salz war durch Sättigung des gelösten anderthalb kohlensauren Ammoniaks mit Kohlensäure erhalten.

Die Salze f, α, β und γ sind geruchlos, schmecken schwach, nicht alkalisch, grünen aber Veilchensaft; sie verdunsten an der Luft langsamer, als das einfach saure Salz, ohne dabei undurchsichtig zu werden; sie verdunsten nach J. Davy um so schneller, je feuchter die Luft, weil Wasser einen Theil der Kohlensäure frei macht. Daher reagirt, wie Schrader fand, der Dampf alkalisch. — 1 Th. Salz f, α löst sich bei 12,8° in ungefähr 6 Th. Wasser; fügt man zum Wasser eine gröfsere Menge Salz, so entwickelt es schon bei dieser Temperatur Kohlensäure in Blasen; bei 38,7° ist diese Entwicklung lebhaft und die Flüssigkeit erhält ammoniakalischen Geruch. Daher lässt sich die Auflösung des anderthalb sauren Salzes bei gewöhnlicher Temperatur nicht mit Kohlensäure sättigen, und eine wässrige Lösung des doppelt sauren Salzes, sie sei concentrirt oder verdünnt, wird beim Aufbewahren ammoniakalisch. — Das doppelt saure Salz löst sich nicht in Weingeist; aber unter demselben der Luft dargeboten, löst es sich unter Entwicklung von Kohlensäure als einfach saures Salz auf. J. Davy. vgl. Schrader (*A. Gehl.* 2, 582), Berthollet (*N. Gehl.* 3, 555).

g. *Neunviertel kohlensaures Ammoniak.* — Die Lösung des anderthalb kohlensauren Ammoniaks im Vacuum über Vitriolöl so langsam verdunstet, dass sie nicht ins Kochen kommt, setzt kleine Krystalle ab, die man herausnehmen muss, ehe sie zu Salz f, α verwittern. Indem das Vitriolöl aus dem verdunstenden kohlensauren Ammoniak das Ammoniak aufnimmt, bleibt eine Atmosphäre von Kohlensäure, welche allmälig an das gelöst gebliebene Salz tritt. — Das Salz verwittert gern unter Verlust von Kohlensäure zu Salz f, α.

			H. Rose.
$4 NH^3$	68	19,10	19,12
$9 CO^2$	198	55,62	55,83
10 HO	90	25,28	25,05
g	356	100,00	100,00

Stickstoff und Boron.

Boraxsaures Ammoniak.

a. *Vierdrittel.* — 1. Man löst das Salz b in einem verschlossenen Gefäfse in erwärmtem sehr concentrirten Ammoniak; beim Erkalten schiefst a an. — 2. 100 Th. krystallisirte Boraxsäure absorbiren, längere Zeit in Ammoniakgas befindlich, 21 Th. Arfvedson.

			Arfvedson.
$3 NH^3$	51	20,88	21,55
$4 BO^3$	139,2	57,00	55,95
6 HO	54	22,12	22,50
a	244,2	100,00	100,00

b. *Doppelt.* — Durch Auflösen von nicht zu viel Boraxsäure in erwärmtem wassrigen Ammoniak, wobei die Temperatur steigt, und langsames Abkühlen. — Trübe, rhombische Oktaeder, nicht so spitzig, wie die des Schwefels; mit abgestumpften Endspitzen und oft auch mit abgestumpften Kanten. Schmeckt und reagirt alkalisch. Gm.

	Berechnung.		Gm.	Arfvedson.	Soubeiran.
NH^3	17	12,92	12,5	12,88	13,544
2 BO^3	69,6	52,89	51,0	63,34	50,000
5 HO	45	34,19	36,5	23,78	36,452
b	131,6	100,00	100,0	100,00	99,996

Verwittert an der Luft, und verwandelt sich durch Verlust von Ammoniak in das vierfach-saure Salz. In ungefähr 12 kaltem Wasser löslich. Die Auflösung entwickelt beim Erhitzen Ammoniak.

c. *Vierfach.* — Durch Sättigen des erwärmten wässerigen Ammoniaks mit Boraxsäure und langsames Abkühlen. Wasserhelle, unregelmäfsig 6seitige Säulen des 2 und 2 gliederigen Systems, mit 4 bis 6 Flächen zugespitzt; anfangs geschmacklos, dann von brennend bitterlichem Geschmacke; auf Pflanzenfarben alkalisch reagirend. Gm.
Miller (*Pogg.* 23, 558) beschreibt boraxsaures Ammoniak in Quadrat-Oktaedern mit gerade abgestumpften Grundecken und einer Neigung der Endkanten = 1 5° 13′; doch ist nicht angegeben, welches der 3 Salze er untersuchte.

	Berechnung.		Gm.	Arfvedson.	Soubeiran.
NH^3	17	7,76	5,9	7,9	7,24
4 BO^3	139,2	63,50	63,4	64,0	55,80
7 HO	63	28,74	30,7	28,1	36,96
c	219,2	100,00	100,0	100,0	100,00

Luftbeständig; schmilzt in der Hitze unter Aufblähen zu verglaster Boraxsäure. — Löst sich in ungefähr 8 kaltem Wasser auf; auch diese Auflösung verliert beim Kochen Ammoniak. vgl. Lasonne (*Crell chem. J.* 5, 83); Wenzel (*Lehre von der Verwandtschaft* 355); L. Gmelin (*Schw.* 15, 258); Soubeiran (*J. Pharm.* 11, 34); Arfvedson (*Pogg.* 2, 130).

Stickstoff und Phosphor.

A. *Phosphor-Stickstoff.* N^2P.

Entsteht bei der Zersetzung des Dreifach-Chlorphosphor-Ammoniaks oder des Dreifach-Bromphosphor-Ammoniaks in der Hitze.

Darstellung. 1. Man befreit Dreifach-Chlorphosphor durch wiederholte Destillation von allem überschüssigen Phosphor, sättigt ihn, mit einer Kältemischung umgeben, sehr langsam mit Ammoniakgas, bringt die Verbindung schnell, ehe sie Feuchtigkeit aus der Luft anzieht, in eine

weite Röhre von strengflüssigem Glase, treibt aus ihr durch einen Strom von trocknem kohlensauren Gas die Luft aus, erhitzt sie dann unter fortwährendem Durchleiten von kohlensaurem Gas durch ein starkes Kohlenfeuer lange Zeit, bis sich keine Spur von Salmiaknebeln mehr entwickelt, und lässt das kohlensaure Gas noch bis zum völligen Erkalten hindurchgehen. H. Rose. — 2. Man leitet über Salmiak, der bis zum Verdampfen erhitzt ist, den Dampf des Dreifach-Chlorphosphors. Während sich Salzsäure und Phosphor verflüchtigen, bleibt Phosphorstickstoff in lockeren Massen, stellenweise weifs, roth und braun gefärbt. ($2 PCl^3 + 2 (NH^3,HCl) = N^2P + 8 HCl + P$). — Wendet man Fünffach-Chlorphosphor an, so erhält man einen weifsen Phosphorstickstoff, der aber auch nach anhaltendem Glühen in kohlensaurem Gas noch 1,5 bis 3 Proc. Chlor nebst etwas Wasserstoff hält, daher beim Glühen mit Kupfer ein wenig Ammoniak entwickelt. Wöhler u. Liebig.

Weifses, lockeres Pulver, bei abgehaltener Luft in ziemlich starker Rothglühhitze weder schmelzend, noch verdampfend. Hatte das Chlorphosphorammoniak vor dem Glühen Feuchtigkeit angezogen, so ist der erhaltene Phosphorstickstoff röthlich. H. Rose.

			H. Rose.	Wöhler u. Liebig.
2 N	28	47,14	47,32	49
P	31,4	52,86	52,68	51
N^2P	59,4	100,00	100,00	100

Zersetzungen. 1. Stöfst, an der Luft erhitzt, weifse Nebel von Phosphorsäure aus, und oxydirt sich langsam, ohne Flamme, zu Phosphorsäure. H. Rose. — 2. Wird durch verdünnte Salpetersäure fast gar nicht verändert, durch concentrirte sehr langsam zu Phosphorsäure oxydirt. Löst sich in Vitriolöl unter Entwicklung schwefliger Säure; die Auflösung hält Phosphorsäure. H. Rose. — 3. Verpufft heftig beim Erhitzen mit salpetersauren Salzen. H. Rose. Dessgl. mit chlorsaurem Kali, unter Entwicklung von Chlorgas. Wöhler u. Liebig. Zersetzt sich, mit Kalihydrat geschmolzen, leicht, oft unter Feuerentwicklung, und mit Barythydrat immer unter starker Feuerentwicklung in Stickgas und Wasserstoffgas ungefähr zu gleichen Maassen, in Ammoniak und in phosphorsaures Alkali. Nach H. Rose geben $2 N^2P$ mit 10 HO des Alkalihydrates: $2 PO^5 + 3 NH^3 + H + N$; warum aber nicht aller Wasserstoff zur Ammoniakbildung verbraucht wird, nach der Formel: $3 N^2P + 15 HO = 3 PO^5 + 5 NH^3 + N$, bleibt zu erklären. Auch beim Glühen des Phosphorstickstoffs mit kohlensaurem Kali oder Natron entsteht unter brausender Entwicklung von Kohlensäure phosphorsaures Alkali. H. Rose. — 4. Der Phosphorstickstoff, mit Quecksilberoxyd erhitzt, zersetzt sich unter Schmelzung und Entwicklung von Feuer und Quecksilberdämpfen zu phosphorsaurem Quecksilber, welches bei weiterem Erhitzen Phos-

phorsäure zurücklässt. Auch mit Kupferoxyd erhitzt, zeigt er Feuer mit Funkensprühen, unter Bildung von Untersalpetersäure. WÖHLER u. LIEBIG. — 5. Trocknes Hydrothiongas, über rothglühenden Phosphorstickstoff geleitet, verflüchtigt ihn völlig in weifsen Nebeln, die sich zu einem weifsen oder gelbweifsen zusammenbackenden Pulver verdichten. Dieses Pulver entzündet sich in der Sommerwärme an der Luft, und verbrennt mit starker weifser Flamme, Phosphorsäure lassend. Es wird durch Salpetersäure mit Heftigkeit oxydirt und bis auf etwas Schwefel gelöst; die Lösung hält Schwefelsäure und Phosphorsäure; in den Dämpfen der Untersalpetersäure entzündet es sich. Es ist frisch bereitet geruchlos, erhält aber an der Luft nach längerer Zeit den Geruch nach Hydrothion. Es bildet mit Wasser eine milchige, nach Hydrothion riechende Lösung, welche, bei abgehaltener Luft hingestellt, Schwefel absetzt; die darüber stehende Flüssigkeit röthet Lackmus, und gibt mit salzsaurem Baryt erst bei Zusatz von Ammoniak einen starken Niederschlag von phosphorsaurem Baryt. Es entwickelt mit Kalihydrat Ammoniak, löst sich völlig in heifser Kalilauge, nicht in wässrigem Ammoniak, oder Salzsäure, welche dadurch milchig werden. H. ROSE. [Sollte dieses Pulver $2NH^3,PS^6$ sein, aus $N^2P + 6HS$ entstanden?]. — 6. Trocknes Wasserstoffgas, über glühenden Phosphorstickstoff geleitet, zersetzt ihn in Ammoniak und sich in gelben oder bräunlichen Tropfen absetzenden Phosphor. Durch trocknes Chlor-, salzsaures, kohlensaures oder Ammoniak-Gas wird der glühende Phosphorstickstoff nicht zersetzt; bei Gegenwart von Feuchtigkeit erzeugt das salzsaure Gas etwas Ammoniak. Schwefel, damit geschmolzen und destillirt, zersetzt ihn nicht. Auch zersetzt und löst er sich nicht in verdünnter Salz-, Schwefel- oder Salpeter-Säure und in selbst kochenden wässrigen Alkalien. H. ROSE.

Hydrat des Phosphorstickstoffs. Man sättigt Fünffach-Chlorphosphor mit Ammoniakgas, zieht aus der Masse durch Waschen mit Wasser den gröfsten Theil des Salmiaks aus, und entfernt den Rest, der fest anklebt, durch Kochen mit Kali, dann verdünnter Salpetersäure (oder Schwefelsäure) und Waschen mit Wasser.

Weifses Pulver. — Entwickelt, für sich erhitzt, Ammoniakgas; gibt beim Glühen mit Kupfer Ammoniak, weisses Phosphorkupfer und eine rothe schmelzbare Substanz, wohl phosphorsaures Kupferoxydul. WÖHLER u. LIEBIG.

	Berechnung.		WÖHLER u. LIEBIG.
2 N	28	36,18	35,05
1 P	31,4	40,57	40,68
2 HO	18	23,25	24,27
$N^2P,2HO$	77,4	100,00	100,00

B. *Phosphoroxyd-Ammoniak.* — 1000 Th. Phosphoroxyd absorbiren schnell 48 bis 49 Th. Ammoniakgas, dann nichts mehr. $=NH^3,5P^2O$. — Die Verbindung ist schwarz, verliert an der trocknen Luft einen Theil des Ammoniaks, hält den andern so fest, dass ihn schwache Säuren nicht

entziehen, dagegen Schwefel- oder Salz-Säure in der Wärme schnell, in der Kälte in 24 Stunden, unter Herstellung der rothen Farbe des Oxyds. — Auch in wässrigem Ammoniak schwarzt sich das Phosphoroxyd, zersetzt sich aber bald in Phosphorwasserstoffgas und phosphorsaures Ammoniak. LEVERRIER (*Ann. Chim. Phys.* 65, 266).

Hierher scheint auch folgende, von PELLETIER bemerkte, von BÖCKMANN (*Vers. über das Verhalten des Phosphors in verschiedenen Gasarten.* Erlangen 1800, S. 297) und A. VOGEL (*Gilb.* 45, 66; 48, 376) genauer untersuchte und für Phosphorammoniak gehaltene Substanz zu gehören: Der Phosphor absorbirt das Ammoniakgas, besonders im Lichte, und verwandelt sich in ein braunschwarzes Pulver, welches jedoch nach einigen Tagen, wenn es nicht mit wässrigem Ammoniak befeuchtet ist, gelb wird. — Die Verbindung zeigt die langsame Verbrennung erst über 25°; entzündet sich erst bei 90°. Im Chlorgas verbrennt sie bei der gewöhnlichen Temperatur mit viel lebhafterer, gelblichweifser Flamme, als der Phosphor. Sie wird in der Hitze roth, und schmilzt erst bei der Rothglühhitze, wobei sie Ammoniak und Phosphorwasserstoffgas entwickelt. Kalihydrat bildet mit ihr, unter Abscheidung von Ammoniakgas, eine braune, weiche Masse, aus welcher Salzsäure Phosphorwasserstoffgas austreibt. — Salzsäure entzieht dem Phosphorammoniak, selbst in der Siedhitze, nur einen geringen Antheil Ammoniak. A. VOGEL. — BINEAU (*Ann. Chim. Phys.* 67, 229) gelang die Darstellung dieser Verbindung nicht; der Phosphor im Ammoniakgas sublimirte sich im Sonnenlicht und färbte sich etwas dunkler, aber ohne Ammoniak zu absorbiren. [Vielleicht ist die Gegenwart von einer Spur Wasser nöthig, damit sich im Lichte Phosphoroxyd bilden könne.]

C. *Unterphosphorigsaures Ammoniak.*

An der Luft zerfliefsendes, sehr leicht in Wasser und in absolutem Weingeist lösliches Salz. DULONG. — Gleicht sehr dem Kalisalze; entwickelt beim Erhitzen zuerst Ammoniak, und lasst wasserhaltende unterphosphorige Säure, die sich bei weiterem Erhitzen zersetzt. H. ROSE (*Pogg.* 12, 85).

D. *Phosphorigsaures Ammoniak.*

Wässrige phosphorige Säure, mit Ammoniak gesättigt und bis zum Syrup abgedampft, liefert grofse 4seitige Säulen mit 4 Flächen zugespitzt. Das Salz verliert beim Erhitzen sein Ammoniak und lässt gewässerte phosphorige Säure, die sich in starkerer Hitze, wie sonst, in Phosphorwasserstoffgas und Phosphorsäure zersetzt. Zerfliefst schnell an der Luft. FOURCROY u. VAUQUELIN, H. ROSE (*Pogg.* 9, 28).

E. *Gewöhnlich phosphorsaures Ammoniak.*

a. *Drittel?* — Eine concentrirte Lösung des Salzes b, mit Ammoniak versetzt, erstarrt durch Abscheidung des Salzes a zu einem Magma, welches aber an der Luft durch Verlust von Ammoniak wieder in das Salz b übergeht. BERZELIUS.

b. *Halb.* Sonst *neutrales* genannt. — Findet sich, meist in Verbindung mit phosphorsaurem Natron und phosphorsaurer Bittererde, im Harn der fleischfressenden Thiere. — Man fügt zu wässriger kalkhaltiger Phosphorsäure so lange kohlensaures Ammoniak, bis ein neuer Zusatz kein Aufbrausen und keine Fällung von phosphorsaurem Kalk mehr veranlasst, filtrirt, dampft ab, ersetzt das beim Verdampfen verflüchtigte Ammoniak durch frisches, so dass die Flüssigkeit eher alkalisch, als sauer reagirt, und lässt in der Kälte krystallisiren. — Grofse wasserhelle Krystalle. Xsystem 2 und 1gliederig. (*Fig.* 91, 93, 94, 95 u. 96). i : Axe = 113° 14′; i : u = 105° 22′; i : f = 109° 44′; u : u′ = 84° 30′; i : α 123° 20,5′; f : Axe = 137° 2′; f : u = 119° 28′. MITSCHERLICH. i : u = 105° 50′; i : f = 109° 32′; u : u′ = 84° 15′. BROOKE (*Ann. Phil.* 22, 285). — Schmeckt kühlend, salzig, stechend. Reagirt alkalisch.

	Berechnung.		MITSCHERLICH.
2 NH^3	84	25,68	
cPO^5	71,4	53,93	54,426
3 HO	27	20,39	
2 NH^4O,HO,cPO^5	132,4	100,00	

Verwittert oberflächlich an der Luft, und verliert schon bei gewöhnlicher Temperatur einen Theil seines Ammoniaks. Kommt in der Hitze erst in wässrigen Fluss, wird dann trocken, und verwandelt sich in der Glühhitze unter langsamem und unvollständigen Verlust des Ammoniaks in feurig schmelzendes Phosphorsäurehydrat, welches nach PROUST 0,62 des Salzes beträgt. — Löst sich in 4 kaltem, in weniger heifsem Wasser auf; die Auflösung verliert schon durch Erhitzen einen Theil des Ammoniaks. Löst sich nicht in Weingeist.

c. *Einfach.* Sonst *saures* genannt. — Man versetzt wässriges Ammoniak so lange mit Phosphorsäure, bis die Flüssigkeit stark Lackmus röthet und nicht mehr den salzsauren Baryt fällt. — Xsystem 4gliedrig (*Fig.* 23 u. 30) e : e¹ = 119° 46′; e : e² = 90 °25′; e : r = 135° 12½′. — Nicht ganz so leicht in Wasser löslich, wie b. MITSCHERLICH (*Ann Chim. Phys.* 19, 373).

	Berechnung.		MITSCHERLICH.
NH^3	17	14,73	
cPO^5	71,4	61,87	61,02
3 HO	27	23,40	
$NH^4O,2HO,cPO^5$	115,4	100,00	

F. *Pyrophosphorsaures Ammoniak.* — Blofs in der wässrigen Lösung bekannt; so wie man sie abdampft, nimmt die Säure 1 At. basisches Wasser auf und gibt Krystalle von E, b. GRAHAM (*Ann. Pharm.* 29, 19).

G. *Metaphosphorsaures Ammoniak.* — Auch blofs in der Auflösung bekannt; lässt man diese freiwillig verdunsten, so verwandelt sich das Salz beim Anschiefsen in E, c. GRAHAM.

Stickstoff und Schwefel.

A. Schwefel-Stickstoff.

Darstellung. Man bereitet die Verbindung von Einfach-Chlorschwefel mit 2 At. Ammoniak nach Weise 2, s. u. (die nach Weise 1 erhaltene Verbindung setzt bei der Einwirkung von Wasser neben Schwefelstickstoff auch freien Schwefel ab), zersetzt sie durch Behandlung mit kaltem Wasser, welches vorzüglich Salmiak und unterschwefligsaures Ammoniak löst, und Schwefelstickstoff abscheidet, wascht diesen schnell mit kaltem Wasser, bis es farblos und frei von Chlor abläuft, wascht ihn dann 2mal mit absolutem Weingeist, um das Wasser zu verdrängen, presst ihn zwischen Fliefspapier aus und trocknet ihn rasch im Vacuum über Vitriolöl. Sollte er Schwefel beigemengt enthalten, so entfernt man diesen durch wiederholtes Auskochen mit Aether; der Schwefelstickstoff ist frei von beigemengtem Schwefel, wenn er sich in warmem Wasser ohne Rückstand löst. SOUBEIRAN.

Eigenschaften Hellgrünes Pulver. Dasselbe wird ohne Gewichtsänderung bleibend gelb beim Erhitzen auf 100°, oder, bei gewöhnlicher Temperatur dem Ammoniakgas oder dem Dampf des Einfach-Chlorschwefels dargeboten. Auch ist der Schwefelstickstoff, aus dem nach Weise 1) bereiteten Chlorschwefel-Ammoniak erhalten, von Anfang an gelb, also 2 isomere Zustände. Krystallisirt aus der Lösung in heifsem Aether. Wird beim Reiben sehr elektrisch, anklebend, der im Ammoniakgas dunkelgelb gewordene nicht mehr. Geruchlos, aufser beim Erhitzen; erst geschmacklos, dann vorübergehend scharf schmeckend. Macht auf zarten Theilen der Haut Jucken. SOUBEIRAN.

Berechnung nach SOUBEIRAN.

N	14	22,58
3 S	48	77,42
NS^3	62	100,00

Zersetzungen. 1. Er zerfällt beim Erhitzen in Stickgas und Schwefel. Dem Stickgas ist noch ein wenig Dampf des unzersetzten Schwefelstickstoffs beigemengt, durch einen gewürzhaften Geruch ausgezeichnet und sich krystallisch sublimirend. Die Entwicklung des Stickgases beginnt bei 140° und erfolgt bei dieser Temperatur langsam; aber bei raschem Erhitzen unter Deflagration und Verpuffung. — 2. Unter kaltem Wasser verschwindet der Schwefelstickstoff in einigen Tagen, unter heifsem schnell, indem er sich zu unterschwefligsaurem Ammoniak mit überschüssiger Säure auflöst. ($NS^3 + 3HO = NH^3 + 3SO$). Hält das Wasser ein Alkali gelöst, so erfolgt die Zersetzung rascher; in concentrirtem Ammoniak erfolgt sie unter solcher Wärmeentwicklung, dass Ammoniakgas, frei von Stickgas, unter Aufbrausen entweicht. In säurehaltigem Wasser erfolgt die Zersetzung, wie in reinem, nur fällt dann aus der unterschwefligen Säure Schwefel nieder. — 3. Der Schwefelstickstoff löst sich in absolutem Weingeist, welcher Schwefelnatrium oder Natron gelöst enthält, mit dunkel hyacinthrother Farbe,

aber die Flüssigkeit zersetzt sich in einigen Augenblicken. SOUBEIRAN.

Verbindungen. a. Er löst sich in Einfach-Chlorschwefel mit dunkel rothbrauner Farbe. Bringt man diese Lösung in eine mit heifsem Wasser umgebene tubulirte Retorte und leitet durch den Tubus kohlensaures Gas hindurch, so verflüchtigt sich Chlorschwefel mit etwas Schwefelstickstoff, es sublimiren sich gelbe Krystalle von Chlorschwefelstickstoff (an der blauen Färbung durch Ammoniak erkennbar) und es bleibt eine rothe Materie, welche überschüssigen Chlorschwefel zu enthalten scheint.

b. Sehr wenig in Weingeist, besser in Aether löslich, daraus beim Verdunsten krystallisirend.

Schwefelstickstoff mit gröfserm Schwefelgehalt? GREGORY's Schwefelstickstoff. — Man tröpfelt langsam Chlorschwefel in wässriges Ammoniak, so dass das Ammoniak vorherrsehend bleibt, und wartet, bis die gefällte, anfangs rothe Verbindung gelb geworden ist. GREGORY, SOUBEIRAN. Bei Anwendung von Chlorschwefel, der mit Schwefel gesättigt ist, erhält man einen Niederschlag, aus dem sich am meisten Schwefelstickstoff gewinnen lässt; der mit Einfach-Chlorschwefel erhaltene liefert fast gar nichts. GREGORY. — So wird eine blassgelbe spröde Masse erhalten, die noch unter 100° roth und weich wird. Sie ist nach GREGORY als eine Verbindung seines krystallisirten Schwefelstickstoffes mit überschüssigem Schwefel zu betrachten. — Sie entwickelt nach SOUBEIRAN beim Erhitzen, während Schwefel bleibt, eine kleine Menge Stickgas und Ammoniakgas zu gleichen Maafsen; gibt mit Kali haltendem Weingeist eine amethystrothe Lösung, die sich bald unter Bildung von unterschwefligsaurem Kali entfärbt, und theilt kochendem Wasser unterschwefligsaures Ammoniak mit, wobei der Rückstand noch die Eigenschaft behält, Kali-haltenden Weingeist zu röthen.

Kocht man diese blassgelbe Materie wiederholt mit grofsen Mengen von Weingeist, so löst sie sich völlig auf. Die Lösung setzt beim Erkälten Krystalle von Schwefel ab, die bei weiterem Abdampfen und Erkälten zunehmen. Die übrige Mutterlauge liefert den krystallisirten Schwefelstickstoff GREGORY's; aufserdem findet sich in ihr bisweilen eine Flüssigkeit, leichter als Wasser, von ätherischem, pfeffermünzartigen Geruch, in Wasser und Weingeist löslich, die ebenfalls Kali-haltenden Weingeist roth zu färben scheint. GREGORY.

Der krystallisirte Schwefelstickstoff ist farblos. — Er enthält, so gut getrocknet, als es ohne Erhitzung möglich ist, 92 bis 93 Proc. Schwefel, 5,5 bis 6,5 Proc. Stickstoff und eine Spur Wasserstoff, ist also ungefähr NS^{12}. GREGORY. — Er entwickelt beim Erhitzen etwas mehr Stickgas und Ammoniakgas, als die blassgelbe Materie. SOUBEIRAN. Er entwickelt mit Kali oder Kalk blofs beim Erhitzen Ammoniak, unter Bildung von Schwefel-Kalium oder -Calcium. Seine weingeistige Lösung färbt sich beim Zusatz von Kali (Ammoniak oder Baryt) schön purpurroth; schon ein $^1/_{500}$ reicht hierzu hin; aber die Flüssigkeit entfärbt sich bald und setzt farblose Krystalle von unterschwefligsaurem Kali ab. Wässriges Kali gibt mit dem Schwefelstickstoff keine rothe Lösung. — Der Schwefelstickstoff löst sich nicht in Wasser, leicht in Weingeist. Diese Lösung schmeckt zuerst wie wilde Früchte, dann scharf, dann hepatisch. GREGORY.

B, a. *Schwefligsaures Stickoxyd.* NO^2,SO^2.

Stickschwefelsäure, Acide nitrosulfurique. — Nur in Verbindung mit Ammoniak, Kali oder Natron bekannt.

Die *schwefligsauren Stickoxyd-Alkalien, Nitrosulfates*, entstehen beim Zusammenbringen von Stickoxydgas mit schwefligsaurem Alkali, oder von Stickoxydgas und schwefligsaurem Gas mit Alkali in der Kalte; überschüssiges Alkali begünstigt die Bildung der Verbindung. Hierbei absorbiren die Alkalien, wenn das Stickoxydgas vorwaltet, auf 1 Maafs schwefligsaures Gas 2 M. Stickoxydgas (also gleiche Atome, denn das schwefligsaure Gas ist 1atomig, das Stickoxydgas halbatomig, S. 66 — 68). Ueberschüssiges Stickoxydgas bleibt unabsorbirt; bei überschüssigem schwefligsauren Gas entsteht, neben dem schwefligsauren Stickoxyd-Alkali, zugleich schwefligsaures Alkali. PELOUZE.

Die Verbindungen sind farblos, krystallisch. Die Zusammensetzung des Ammoniaksalzes ist NH^4O, NO^2, SO^2; die des Kalisalzes KO, NO^2, SO^2. H. DAVY, der diese Verbindungen zuerst erhielt, nahm an, das Stickoxyd trete 1 At. Sauerstoff an die schweflige Säure ab, und man erhalte ein Gemenge von schwefelsaurem Alkali und von Stickoxydul-Alkali, welches letztere er *Nitroxis* nannte. PELOUZE zeigte jedoch, dass die Verbindungen als Ganzes krystallisiren. Ueber die Art, wie in ihnen der Schwefel, Stickstoff und Sauerstoff verbunden sind, lassen sich folgende Ansichten aufstellen: 1. Es ist NO^2, SO^2, oder schwefligsaures Stickoxyd. — 2. Es ist NO, SO^3, oder schwefelsaures Stickoxydul. — 3 Es ist N, SO^4, eine eigenthümliche Säure des Stickstoffs, der Salpetersäure ähnlich, nur dass 1 At. Sauerstoff in derselben durch 1 At. Schwefel vertreten ist. Diese Ansicht zieht PELOUZE vor.

Das Ammoniaksalz entwickelt bei gewöhnlicher Temperatur allmälig Stickoxydulgas und lässt schwefelsaures Ammoniak; das Kalisalz zerfällt bei 130° in Stickoxydgas und schwefligsaures Kali. Alle Säuren, selbst Kohlensäure, zersetzen diese Verbindungen in Stickoxydulgas und schwefelsaures Salz; auf dieselbe Weise wirken viele andere Stoffe. s. *schwefligsaures Stickoxyd-Ammoniak* und *-Kali*. — Ihre wässrige Lösung entfärbt nicht das schwefelsaure Manganoxyd, also halten sie keine schweflige Saure. PELOUZE. Dieses ist nicht beweisend; da das schwefelsaure Manganoxyd immer sehr sauer ist, so bewirkt es sogleich die Zersetzung in Stickoxydul und Schwefelsäure. PERSOZ. Sie entfärbt nicht Indiglösung, hält also keine Salpetersäure. PELOUZE. Ebenfalls nicht beweisend, denn die salpetersauren Salze entfärben blofs bei Zusatz einer Säure die Indiglösung. PERSOZ. Sie trübt nicht das Barytwasser, gibt aber mit salpetersaurem Baryt einen Niederschlag, der nach dem Auswaschen mit kalihaltigem Wasser sich in Salpetersäure löslich zeigt, also kein schwefelsaurer Baryt ist. PELOUZE.

b. *Schwefelsaures Stickoxyd.* $NO^2, 2SO^3$.

Bildung. 1. Wasserfreie Schwefelsäure absorbirt trocknes Stickoxydgas. AIMÉ, H. ROSE, KUHLMANN. — 2. Tropfbare schweflige Säure mit tropfbarer Untersalpetersäure in einer zugeschmolzenen Glasröhre in der Kälte zusammengeschüttelt, geben unter Wärmeentwicklung ein trübes

grünliches Gemisch, welches schwefelsaures Stickoxyd als eine gelbweiſse Materie absetzt, die immer mehr zunimmt, so dass das Gemisch in 24 Stunden zu 0,9 erstarrt, während 0,1 eine grünliche Flüssigkeit darstellt, welche sich beim Oeffnen der Röhre mit heftiger Erschütterung, und wenn sie nicht durch eine Kältemischung abgekühlt war, unter Zerschmetterung derselben in rothen Dämpfen verflüchtigt. PREVOSTAYE. ($NO^4 + 2SO^2 = NO^2, 2SO^3$). — Die grünliche explodirende Flüssigkeit hält PREVOSTAYE für salpetrige Säure; da aber nach ihm auch nach dem Abkühlen in der Frostmischung beim Oeffnen noch einige Explosion erfolgt, während der Siedpunct der salpetrigen Säure höchstens etwas unter — 10° liegt, und da die salpetrige Säure blau ist, so verdient die explodirende Flüssigkeit eine weitere Untersuchung. In Gasgestalt wirken schweflige Säure und Untersalpetersäure nach PREVOSTAYE nicht auf einander; auch nicht die tropfbaren Säuren unter gewöhnlichem Luftdrucke. — 3. Wasserfreie Schwefelsäure, mit tropfbarer schwefliger und Untersalpetersäure zusammengebracht, bildet sogleich dieselbe Verbindung. PREVOSTAYE. [Bleibt hierbei keine freie Schwefelsäure?]

Darstellung. 1. Man leitet zu trockner Schwefelsäure so lange durch Chlorcalcium getrocknetes Stickoxydgas, als es absorbirt wird. Die sich bildende Rinde der Verbindung hindert die Sättigung der darunter befindlichen Schwefelsäure mit dem Gase. H. ROSE. — 2. Man bringt in den einen Schenkel einer W-förmigen Glasröhre tropfbare schweflige Säure, in den andern Untersalpetersäure, ungefähr zu gleichen Maaſsen, schmelzt beide Enden zu, und schüttelt die beiden Flüssigkeiten unter starker Abkühlung durcheinander. Erst nach 3 Tagen öffnet man die Röhre nach vorherigem Abkühlen in der Frostmischung, um eine Explosion zu verhüten, schmelzt sie nach dem Austreten des Dampfes der grünlichen Flüssigkeit wieder zu, erhitzt die Röhre im Oelbad auf 120°, öffnet sie dann, wo neue rothe Dämpfe der in der festen Verbindung eingeschlossen gewesenen grünlichen Flüssigkeit entweichen, schmelzt wieder zu, erhitzt, bis die Verbindung bei 230° völlig geschmolzen ist, und lässt erkalten. PREVOSTAYE.

Eigenschaften. Krystallisirt nach dem Schmelzen in geraden rectangulären Säulen, an denen oft 2 entgegengesetzte Seitenkanten abgestumpft sind, oder zu einer weiſsen, aus seidenglänzenden Nadeln bestehenden Masse. Spec. Gew. 2,14. Fängt bei 217° zu schmelzen an, wird bei 230° ganz flüssig. Hat die Verbindung aus der Luft Wasser angezogen, so liegt ihr Schmelzpunct niedriger. Die geschmolzene Verbindung ist nahe beim Siedpunct gelbroth, wie Untersalpetersäure, bei 230° gelb. Sie fängt bei 217° zu erstarren an; die erstarrte Masse ist durchsichtig bis zu 190°; unter dieser Temperatur erscheint sie undurchsichtig und grünlichgelb, und erst nach völligem Erkalten weiſs. Die Verbindung

siedet fast beim Siedpunct des Quecksilbers, und lässt sich unzersetzt destilliren. Sie ätzt die Haut mit erst dunkelrother, dann gelber, dann schwacher schwärzlicher Färbung. PREVOSTAYE. — Weifs, hart, nicht an der Luft rauchend, schmilzt beim Erhitzen und lässt sich ohne Zersetzung sublimiren. H. ROSE.

Berechnung nach H. ROSE.			H. ROSE.
NO^2	30	27,27	
$2SO^3$	80	72,73	71,64
$NO^2, 2SO^3$	110	100,00	

Oder			PREVOSTAYE.
N	14	12,73	11,79
2 S	32	29,09	27,18
8 O	64	58,18	61,03
	110	100,00	100,00

PREVOSTAYE betrachtet diese Verbindung, wie es auch früher geschah, als zweifach-schwefelsaure salpetrige Säure, oder vielmehr als $NO^4, SO^2 + SO^3$; hiernach müsste sie 1 N, 2 S und 9 O halten, womit auch seine Analyse übereinstimmt. H. ROSE's Ansicht ist die wahrscheinlichere.

Zersetzungen. 1. Das schwefelsaure Stickoxyd löst sich rasch und unter Entwicklung von Stickoxydgas in Wasser zu wässriger Schwefelsäure. Bei Luftzutritt bildet das sich entwickelnde Stickoxydgas rothe Dämpfe und in der Flüssigkeit findet sich etwas Salpetersäure. Das schwefelsaure Stickoxyd zerfliefst an der Luft zu einer farblosen, nicht rauchenden Flüssigkeit, aus welcher an der Luft Wasser rothe Dämpfe entwickelt. H. ROSE. Haucht an der Luft Untersalpetersäure aus, zersetzt sich aber nur langsam, weil das gebildete Schwefelsäurehydrat die übrige Masse deckt. H. ROSE. 1 Gramm der Verbindung entwickelt mit Wasser höchstens blofs 50 C.C.M. Stickoxyd und die Flüssigkeit behält noch den Geruch darnach. PREVOSTAYE. Gegen wässrige Auflösungen von Salzen und Alkalien verhält sich das schwefelsaure Stickoxyd, wie gegen Wasser; die Eisenvitriollösung färbt die kleinste Menge desselben braun. H. ROSE. — 2. Trockner Baryt wirkt in der Kälte nicht ein; beim Erhitzen erglüht er und wird unter Entwicklung rother Dämpfe zu schwefelsaurem Baryt. PREVOSTAYE. — 3. Quecksilber wirkt in der Kälte nicht ein; erhitztes wird zu schwefelsaurem Quecksilberoxyd, ein Gemenge von Stickoxydgas und schwefligsaurem Gas entwickelnd. PREVOSTAYE. — 4. Es schmilzt in einem Strome von Ammoniakgas unter starker Wärmeentwicklung und Bildung einer erst gelblichen, dann weifsen Masse, welche sich nach völliger Sättigung mit Ammoniak wie gewöhnliches schwefelsaures Ammoniak (NH^3, OH, SO^3) mit einem kleinen Ueberschuss von Schwefelsäure verhält. Es muss sich also Wasser gebildet [und Stickgas entwickelt] haben. H. ROSE. PREVOSTAYE erhielt, als er durch die geschmolzene Verbindung Ammoniakgas leitete, unter Stickgasentwicklung saures schwefelsaures Ammoniak. — 5. Es verwandelt Weingeist, ohne alle Entwicklung rother Dämpfe, in Salpeternaphtha. H. ROSE.

Schwefelsaures Stickoxyd, mit gewässerter Schwefelsäure verbunden. — *a. Krystallisches.* — *Bildung und Darstellung.* 1. Durch Auflösen von schwefelsaurem Stickoxyd in einer kleinen Menge warmem Vitriolöl. Die grüngelbe Lösung gesteht

beim Erkalten zu einer durchscheinenden, fast farblosen Masse. PREVOSTAYE. — 2. Vitriolöl, 2 Monate mit Stickoxydgas in Berührung, absorbirt es allmälig in solcher Menge, dass weifse blättrige Krystalle entstehen. O. HENRY u. PLISSON (*Ann. Chim. Phys.* 46, 197). Nach BERZELIUS und GAY-LUSSAC absorbirt das Vitriolöl kein Stickoxydgas. — 3. Vitriolöl gibt mit Untersalpetersäure die krystallische Verbindung neben einer aus Schwefelsäure und Salpetersäure bestehenden Flüssigkeit. 3 NO^4 zerfallen in NO^2, welches mit Schwefelsäure und Wasser die Krystalle liefert, und in 2 NO^5, die mit Vitriolöl die Mutterlauge bildet. GAY-LUSSAC erhielt auf diese Weise 4seitige Säulen. — Die Krystallbildung geht hierbei, wegen der grofsen Menge sich bildender Salpetersäure, langsamer vor sich, als wenn man feuchte schweflige Säure mit Untersalpetersäure zusammenbringt. Ist die Flasche, worin Vitriolöl und Untersalpetersäure gemischt werden, mit Stickoxydgas gefüllt, so bilden sich die Krystalle sogleich. Wasserfreie Schwefelsäure mischt sich mit Untersalpetersäure ohne alle Reaction; bei vorsichtigem Zufügen von wenig Wasser bilden sich unter Verflüchtigung eines Theils der Untersalpetersäure Krystalle, aber auch bei noch so wenig Wasser immer zugleich eine Flüssigkeit. GAULTIER DE CLAUBRY. — Sehr concentrirtes Vitriolöl absorbirt aus einem Gemenge von Sauerstoffgas und Stickoxydgas ein Maafs des ersteren auf 4 und oft auf mehr als 4 Maafse des letzteren, färbt sich roth und setzt Krystalle ab. BUSSY. — Leitet man die beim Erhitzen von 1 Th. Stärkmehl mit 10 Th. Salpetersäure von 1,3 spec. Gew. entwickelten Untersalpetersäure-Dämpfe durch englisches Vitriolöl, so werden sie absorbirt, und das sich gelbgrün färbende Vitriolöl liefert nach einigen Stunden beim Schütteln eine weifse Krystallmasse und eine Mutterlauge, welche, neben gelöst gebliebener krystallischer Verbindung, Vitriolöl mit Salpetersäure enthält. A. ROSE. — Der Dampf der wasserfreien Schwefelsäure, zu rauchender Salpetersäure tretend, bildet Krystalle und eine Flüssigkeit. DÖBEREINER. — 4. Bei grofser Concentration zersetzt die Schwefelsäure die Salpetersäure in der Wärme in Sauerstoffgas und in Stickoxyd, welches an die Schwefelsäure tritt. — Einfach gewässerte Salpetersäure, HO,NO^5, in einer Frostmischung abgekühlt, verschluckt reichlich den Dampf der wasserfreien Schwefelsäure. Die Flüssigkeit entwickelt bei der Destillation zuerst viel Sauerstoffgas nebst Untersalpetersäuredampf; wenn dieses aufhört, sublimiren sich weifse Nadeln, und die rückständige Flüssigkeit ist eine Lösung von schwefelsaurem Stickoxyd in Vitriolöl. KUHLMANN. — Mischt man Vitriolöl so langsam mit concentrirter Salpetersäure, dass keine Erhitzung erfolgt, so scheinen sich beide Säuren unverändert zu mischen. Das Gemisch, in einer Retorte rasch erhitzt, entwickelt zuerst rothe Dämpfe [und Sauerstoffgas ?], hierauf destillirt Schwefelsäure über, welche Salpetersäure enthält, hierauf reine Schwefelsäure, und der Rückstand ist eine Auflösung von schwefelsaurem Stickoxyd in Vitriolöl. A. ROSE. — 5. Schweflige Säure bildet mit Untersalpetersäure und Wasser, wie es scheint unter Stickgasentwicklung, die krystallische Verbindung von schwefelsaurem Stickoxyd mit gewässerter Schwefelsäure. — Schwefligsaures Gas wirkt nicht auf Stickoxydgas ein; auch nicht auf den durch Zutritt von Luft oder Sauerstoffgas erzeugten Untersalpetersäuredampf, so lange kein Wasser vorhanden ist; eine kleine Menge desselben bewirkt die Verdichtung des Gemenges zur krystallischen Verbindung. H. DAVY. Die auf diese Weise erhaltenen Krystalle sind bisweilen violett, wahrscheinlich, wenn das durch Kupfer entwickelte Stickoxydgas etwas Kupfer mit sich gerissen hat. — Feuchtes schwefligsaures Gas gibt mit tropfbarer Unter-

salpetersäure die krystallische Verbindung; jedoch entwickelt hierbei die Untersalpetersäure ein wenig Stickgas in einzelnen Blasen, und es bleibt über den Krystallen eine grüne Mutterlauge, welche Untersalpetersäure und Salpetersäure enthält. Tropfbare schweflige Säure mischt sich bei — 20° mit Untersalpetersäure ohne weitere Wirkung; ein Tropfen Wasser hinzu erzeugt unter tumultuarischer Stickgasentwicklung Krystalle, denen jedoch etwas Salpetersäure anhängt. GAULTIER DE CLAUBRY. — Bei der Destillation von 1 At. Salpeter mit 2 At. Vitriolöl in einem gusseisernen Gefäfse setzte sich gegen das Ende der Arbeit in der Vorlage eine weifse Krystallmasse an, die mit Wasser Stickoxydgas entwickelte; ohne Zweifel, weil das Eisen einen Theil der Schwefelsäure zu schwefliger reducirt hatte, die dann auf die rothen Dämpfe einwirkte. SCANLAN (*Kastn. Arch.* 9, 405). vgl. BERNHARDT (*Taschenb.* 1780, 41).

Offenbar begünstigt die Gegenwart von Vitriolöl die Bildung des schwefelsauren Stickoxyds.

Um die Krystalle von der aus Schwefelsäure und Salpetersäure bestehenden Mutterlauge zu befreien, wäscht sie GAULTIER DE CLAUBRY wiederholt mit Untersalpetersäure; hierauf leitet er bei 20 bis 30° in einer Röhre trockne Luft über dieselben, um die Untersalpetersäure zu verjagen.

Eigenschaften. 4seitige Säulen, GAY-LUSSAC; oder blättrig, federartig oder körnig krystallisirte Masse; farblos, durchsichtig oder durchscheinend. — Schmilzt bei gelinder Wärme, um so leichter, je mehr sie Vitriolöl enthält, zu einer ölartigen Flüssigkeit; die bei 60° geschmolzene Verbindung kann in der Ruhe auf 10° abkühlen und erstarrt dann beim Schütteln unter Wärmeentwicklung. PREVOSTAYE. Die Erhitzung bewirkt nach HENRY, GAULTIER und THOMSON theilweise Zersetzung. s. u. Färbt die Finger gelb. W. HENRY.

	Ungefähre	Berechnung.	W. HENRY. a	GAULTIER. a	THOMSON. a
NO^2	30	17,86	10,32	18,89	12,08
$3 SO^3$	120	71,43	68,00	65,59	83,39
$2 HO$	18	10,71	21,68	15,52	4,53
$NO^2, 2SO^3 + 2HO, SO^3$	168	100,00	100,00	100,00	100,00

	W. HENRY. b	GAULTIER. b		THOMSON. b
NO^3	13,07	23,96	NO^5	21,75
SO^3	68,00	65,59	SO^2	66,70
HO	18,93	10,10	HO	11,55
	100,00	99,65		100,00

HENRY und GAULTIER nehmen in der Verbindung salpetrige Säure, Schwefelsäure und Wasser an; THOMSON Salpetersäure, schweflige Säure und Wasser; hiernach haben sie die mit b bezeichneten Analysen gegeben; das Wasser bestimmten sie nur durch Subtraction. Hieraus habe ich unter a diese Analysen berechnet nach der Annahme, die Verbindung halte Stickoxyd. Die Analysen stimmen so wenig untereinander, dass sich keine sichere Formel berechnen lässt. Dieses liegt in der Schwierigkeit, die Verbindung frei von anhängender Schwefelsäure, Salpetersäure und Wasser zu erhalten. Zufolge GAULTIER's Analyse wäre noch 1 At. Wasser mehr darin anzunehmen.

Zersetzungen. 1. Die Krystalle zersetzen sich beim Erhitzen in Stickoxydgas und in eine flüssige Lösung von

schwefelsaurem Stickoxyd in überschüssigem Vitriolöl. Sie fangen bei 50° an, Stickoxydgas mit Untersalpetersäuredampf zu entwickeln, noch mehr bei 90°; sie erweichen sich bei 100°, schmelzen völlig bei 120 bis 130° unter Entwicklung von vielen Untersalpetersäuredämpfen; bei 200° entwickelt die Flüssigkeit wenig Salpetersäure; bei 280° ist sie sehr durchsichtig und gelbroth, und entwickelt mehr; beim Siedpunct des Quecksilbers geht fast farbloses Vitriolöl über, welches mit Wasser Stickoxydgas entwickelt. GAULTIER. — Die Krystalle bleiben bei 104,4° unzersetzt, und entwickeln bei 138° Stickoxydgas; aber selbst nach dem Erhitzen bis zu 205° bleibt eine Flüssigkeit, welche mit Wasser noch viel Stickoxydgas entwickelt. W. HENRY. — 2. In Wasser lösen sich die Krystalle rasch unter Entwicklung von Wärme und Stickoxydgas zu verdünnter Schwefelsäure, die noch einen grofsen Theil des Stickoxyds gelöst behält, aber beim Kochen verliert. — Bei Luftzutritt bildet das freiwerdende Stickoxydgas rothe Dämpfe, die zum Theil von der wässrigen Flüssigkeit verschluckt werden und ihr einen Gehalt an Salpetersäure ertheilen. — Die bei abgehaltener Luft bereitete Lösung, einige Zeit gekocht, ist frei von Stickoxyd und hält bald keine, bald nur eine Spur Salpetersäure (daran erkennbar, dass die Flüssigkeit mit Eisenvitriol und Vitriolöl die rothe Färbung giebt (S. 622), aber übermangansaures Kali nicht entfärbt), ohne Zweifel blofs von anhängender Mutterlauge herrührend; aber die bei Luftzutritt erhaltene Lösung hält Salpetersäure. A. ROSE. — 100 Th. Krystalle in einer Retorte in Wasser gelöst, entwickeln 12,08 Th. Stickoxydgas; die erhaltene Lösung ist frei von Salpetersäure. THOMSON. — Beim Auflösen der Krystalle in Wasser tritt eine Temperaturerhöhung von mehr als 33° ein; 100 Th. Krystalle entwickeln dabei 5,273 Th. Stickoxyd, wovon die eine Hälfte sogleich frei wird, die andere beim Kochen; die bleibende Flüssigkeit hält neben 68 Th. Schwefelsäure noch 9,31 Th. Salpetersäure [war Luft hinzugetreten?]. W. HENRY. — Die Krystalle werden an der Luft zuerst teigig, und zerfliefsen unter Entwicklung rother Dämpfe zu einer öligen Flüssigkeit, welche Schwefelsäure, Salpetersäure und salpetrige Säure [Stickoxyd] enthält. GAULTIER. — Die Krystalle entwickeln beim Auflösen in Wasser auch in kohlensaurem, Wasserstoff- oder Stick-Gas rothe Dämpfe, nur weniger, als in der Luft; die Auflösung ist erst blau, dann grün, dann gelb. Auf Schnee gelegt, schmelzen sich die Krystalle unter dunkelblauer Färbung desselben und unter einer Erkältung, die von —1° bis zu —26,7° gehen kann, gleich glühendem Eisen in ihn hinein. Bei —26,7° findet keine weitere Einwirkung statt. DANA. — 3. Die Krystalle, mit Bittererde erhitzt, zersetzen sich unter Erglühen der Masse; mit Baryt ist die Reaction noch heftiger, so dass die Masse herausgeschleudert wird. GAULTIER. — Mit zweifach-kohlensaurem Kali zusammengerieben, geben die Krystalle zuerst unter Entwicklung von Salpetersäuredampf [Stickoxydgas?] ein trocknes Gemenge, dann bei weiterm Reiben ein teigartiges, welches aufser schwefelsaurem und kohlensaurem Kali, sehr wenig salpetersaures hält. Mit kohlensaurem Ammoniak lassen sich die Krystalle ohne Zersetzung zusammenreiben. THOMSON. — 4. Beim Erhitzen mit Quecksilber liefern die Krystalle schwefelsaures Quecksilberoxyd, und schwefligsaures, Stickoxyd- und Stick-Gas. GAULTIER DE CLAUBRY.

β. *Flüssige Verbindung.* — 1. Das schwefelsaure Stickoxyd löst sich reichlich in kaltem Vitriolöl, H. ROSE; es löst sich nicht in kaltem, langsam in erwärmtem, PRE-

VOSTAYE. — 2. Die krystallische Verbindung von schwefelsaurem Stickoxyd mit gewässerter Schwefelsäure löst sich leicht in Vitriolöl. GAULTIER. Nach DANA sehr langsam. — 3. Wenn bei verschiedenen Bereitungsarten der krystallischen Verbindung (S. 857) ein Ueberschuss von Vitriolöl vorhanden ist, so entsteht die flüssige. DÖBEREINER destillirt 3 Th. wasserfreie Schwefelsäure oder rauchendes Vitriolöl mit 1 Th. rauchender Salpetersäure theilweise; der Rückstand in der Retorte ist die flüssige Verbindung. A. ROSE leitet in Vitriolöl die durch Erhitzen von 1 Th. Stärkmehl mit 10 Th. Salpetersäure von 1,3 spec. Gew. entwickelten Dämpfe. — 4. Bleibt bei der Destillation der krystallischen Verbindung zurück. So stellte sie BERZELIUS dar, der sie für schwefelsaure Salpetersäure hielt.

Oelige Flüssigkeit von 1,887 DÖBEREINER. 1,94 bis 1,96 BERZELIUS, spec. Gew., in der Kälte farblos, in der Hitze lebhaft gelb, von schwachem Geruch. DÖBEREINER. In der Kälte farblos, in der Wärme grüngelb, PREVOSTAYE; in der Kälte farblos, in der Wärme gelblich; nicht rauchend. H. ROSE.

Destillirt man sie zur Hälfte über, so hält das Destillat weniger salpetrige Säure [Stickoxyd], als der Rückstand. — Sie entwickelt mit Wasser unter starker Erhitzung Stickoxydgas — Kalihydrat, Kalk und Bittererde bewirken damit Erhitzung, entwickeln an der Luft unter starkem Aufbrausen Untersalpeteräure-Dampf, und erzeugen ein schwefelsaures Salz. — Mit Salpeter erhitzt, schäumt sie gewaltig auf, unter Entwicklung von Untersalpetersäure-Dampf. — Phosphor entzündet sich in ihr bei 62° unter Aussprühen rother Funken. — Bei der Destillation mit Schwefel erhält man Salpetergas, schwefligsaures Gas und ein weifses Sublimat. — Hydrothiongas schlägt anfangs roth-, dann gelbgefärbten Schwefel nieder, unter starker Entwicklung von schwefligsaurem Gase; hinterher hinzugefügtes Wasser entwickelt Salpetergas und Stickgas. — Zink, Eisen, Kupfer, Quecksilber und Silber oxydiren sich in der Flüssigkeit, und färben sie theils purpurroth (am schönsten Schwefeleisen), theils violblau (am schönsten Kupfer). DÖBEREINER. Bei der Auflösung der Metalle entwickelt sich Stickoxydgas. BERZELIUS. — Salzsaures Eisenoxydul wird dadurch dunkelbraun und undurchsichtig. — Die Flüssigkeit zersetzt sich auch mit Stärkmehl, Zucker, Weingeist und Aether. DÖBEREINER. — Mit schwefelsaurem Ammoniak auf 160° erhitzt, entwickelt sie reines Stickgas. PELOUZE.

Schwefelsäure von 1,6 spec. Gew. löst die Krystalle sehr schwierig, unter Entwicklung weniger rother Dämpfe. Die blassgelbe Lösung entwickelt bei 15,5° Gas, welches bei gröfserer Kälte wieder verschluckt wird. DANA.

Auf der Bildung des schwefelsauren Stickoxyds und seiner Verbindung mit Vitriolöl beruht die *Darstellung des englischen Vitriolöls*. Man

verbrennt entweder Schwefel, mit ungefähr 1/8 Salpeter gemengt; hierbei entwickelt sich, neben schwefligsaurem Gas, Stickoxydgas, während schwefelsaures Kali bleibt, wohl auf folgende Weise: $KO, NO^5 + S = KO, SO^3 + NO^2$. — Oder es befindet sich in dem Raum der Bleikammer, in welche das schwefligsaure Gas tritt, Salpetersäure in flüssiger Gestalt in Schalen, oder in Dampfgestalt, indem man durch die Flamme des verbrennenden Schwefels einen Kessel erhitzt, in welchem sich ein Gemenge von Schwefelsäure und salpetersaurem Kali oder Natron befindet. Diese Salpetersäure wird durch einen Theil der schwefligen Säure in Schwefelsäure und Stickoxydgas zersetzt: $NO^5 + 3SO^2 = NO^2 + 3SO^3$. Oder man leitet ein Gemenge von Stickoxydgas und Untersalpetersäuredampf, wie es sich beim Erhitzen von Zucker, Syrup u. s. w. mit Salpetersäure entwickelt, in die Bleikammer. — In allen diesen Fällen mengen sich in der Kammer schwefligsaures Gas, Untersalpetersäuredampf, welcher aus dem Stickoxydgase und dem Sauerstoff der Luft entsteht, und Wasserdampf, welcher hineingeleitet wird. Es entsteht eine krystallische Verbindung von schwefelsaurem Stickoxyd mit Vitriolöl, welche sich in dicken weifsen Nebeln auf den Boden des Bleihauses senkt, und sich in dem daselbst befindlichen Wasser unter Entwicklung von Stickoxydgas zu verdünnter Schwefelsäure löst. Das hierbei entwickelte Stickoxydgas bildet mit dem übrigen Sauerstoff der Luft von Neuem Untersalpetersäuredampf, welcher eine neue Menge schwefligsaures Gas zu der krystallischen Verbindung verdichtet u. s. f.

Nach Kuhlmann ist die wasserfreie Schwefelsäure auch mit *salpetriger* und mit *Untersalpetersäure* vereinbar.

Aus einem Gemisch von Vitriolöl und concentrirter *Salpetersäure* entwickelt sich bei der Destillation zuerst Salpetersäure (mit Sauerstoffgas?), hierauf folgt reines Vitriolöl und der Rückstand hält schwefelsaures Stickoxyd. A. Rose.

C, a. *Einfach-Hydrothion-Ammoniak.*

Einfach-Schwefel-Ammonium. — Man lässt in einer auf —18° erkälteten Röhre 1 Maafs Hydrothiongas mit etwas mehr als 2 M. Ammoniakgas zusammentreten. Bei gewöhnlicher Temperatur verbinden sich beide Gase nur zu gleichen Maafsen, Doppelt-Hydrothion-Ammoniak bildend. Berzelius empfiehlt, Salmiak mit nicht überschüssigem Einfach-Schwefelkalium zu sublimiren; jenachdem die Vorlage bis auf —18° erkältet ist oder nicht, wird man hierbei, zufolge Bineau's Beobachtung (s. u.), Einfach- oder Doppelt-Hydrothion-Ammoniak erhalten.

Farblose Krystalle, von sehr alkalischer Reaction, bei gewöhnlicher Temperatur sogleich die Hälfte des Ammoniaks in Gasgestalt verlierend. Bineau (*Ann. Chim. Phys.* 70, 261). — Die wässrige Lösung des Salzes erhält man, wenn man wässriges Ammoniak in 2 gleiche Theile theilt, den einen mit Hydrothiongas sättigt, und dann den andern hinzufügt. Farblose alkalische, nach Hydrothion und Ammoniak riechende Flüssigkeit, sich an der Luft schnell zersetzend (S. 653, oben).

Berechnung.				Maafs.
NH^3	17	50	Ammoniakgas	2
HS	17	50	Hydrothiongas	1
NH^3, HS	34	100		

b. *Zweifach-Hydrothion-Ammoniak.*

Hydrothion-Schwefel-Ammonium, Ammonium-Sulfhydrat. — Bei gewöhnlicher und höherer Temperatur vereinigen sich Hydrothion- und Ammoniak-Gas immer zu gleichen Maafsen, ihr Verhältniss sei, welches es will. BINEAU (*Ann. Chim. Phys.* 67, 230; 68, 435). — Man lasst beide Gase zu gleichen Maafsen in einem mit Eis umgebenen Gefäfse zusammentreten, welches zuvor mit Wasserstoffgas oder Ammoniakgas gefüllt ist. Krystallisirt in farblosen Nadeln und Blattchen; verdampft und sublimirt sich schon bei der gewöhnlichen Temperatur; riecht durchdringend nach Ammoniak und Hydrothion; reagirt alkalisch. — Wird an der Luft schnell gelb durch Bildung von hydrothionigem Ammoniak. THÉNARD. — Das Salz bildet mit Wasser eine farblose Auflösung; man erhält diese, indem man durch wässriges Ammoniak bei abgehaltenem Luftzutritt gewaschenes Hydrothiongas bis zur Sättigung leitet.

Berechnung.				Maafs.	Sp. Gew.
NH^3	17	33,33	Ammoniakgas	½	0,29465
2HS	34	66,67	Hydrothiongas	½	0,58930
NH^3, 2HS	51	100,00	Dampf	1	0,88395

c. *Hydrothioniges Ammoniak.*

Fünffach-Schwefelammonium. — Man sättigt wässriges Ammoniak mit Hydrothiongas, bringt die Flüssigkeit mit Schwefelpulver zusammen, während Ammoniakgas zugeleitet wird, sättigt das überschüssige Ammoniak durch eingeleitetes Hydrothiongas, behandelt dann die Flüssigkeit wieder mit Schwefel und Ammoniakgas und endlich wieder mit Hydrothiongas. Bei der Sättigung mit diesem erstarrt endlich die kaltgehaltene Flüssigkeit krystallisch. Man führt sie durch Erwärmen auf 40 bis 50°. in den flüssigen Zustand über, und lässt sie in einer verschlossenen Flasche langsam erkalten. FRITZSCHE. — Mit Zweifach-Hydrothionammoniak gemengt, erhält man die krystallische Verbindung beim Durchleiten von Ammoniakgas mit Schwefeldampf durch eine glühende Porcellanröhre. THÉNARD.

Pomeranzengelbe, lange schiefe rhombische Säulen. — Geht beim Erwärmen unter Verdunsten von Einfach-Hydrothion-Ammoniak in Siebenfach-Schwefelammonium über; desgl. beim Aufbewahren in einem geräumigen, mit trockner Luft gefüllten Gefäfse. ($3(NH^4S^5) = 2(NH^4S^7) + NH^4S$). Die von anhängender Mutterlauge feuchten Krystalle werden dabei rubinroth, und nehmen an Umfang zu, während ihr Inneres hohl wird. — An der freien Luft zersetzen sich die Krystalle allmälig unter Aushauchen von Hydrothion-Ammoniak in ein gelbes Gemenge von krystallisirtem Schwefel und unterschwefligsaurem Am-

moniak. Diese Zersetzung erfolgt in Luft, die durch Vitriolöl trocken erhalten wird, viel langsamer. — Die Verbindung löst sich in Wasser unter Abscheidung von Schwefel, der anfangs zähe ist, dann krystallisch wird. Sie löst sich in Weingeist anfangs vollständig; aber die Lösung setzt, selbst in verschlossenen Gefäfsen, unter gewissen Umständen Schwefelkrystalle ab. FRITZSCHE. — Die Lösung, welche man durch Sättigung des wässrigen Hydrothion-Ammoniaks mit Schwefel in gelinder Wärme erhält, ist eine braungelbe ölige Flüssigkeit, nicht rauchend, dem Hydrothion-Ammoniak ähnlich, doch schwächer riechend.

	Berechnung.		FRITZSCHE.
NH^3	17	17,35	17,120
HS	17	17,35	16,115
4 S	64	65,30	64,700
NH^3, HS^5	98	100,00	97,935

Der Verlust bei FRITZSCHE's Analyse rührt von anhängender Mutterlauge her.

d. *Unterhydrothioniges Ammoniak.*

Siebenfach-Schwefelammonium. — 1. Entsteht bei der freiwilligen Zersetzung von c, am besten in einem weiten Gefäfse, welches trockne Luft hält. — 2. Löst man die Krystalle von c durch Erwärmen wieder in ihrer Mutterlauge, und lässt das Gefäfs unter einer grofsen Glocke, die auf eine Glasplatte aufgeschliffen ist, erkalten, so verflüchtigt sich Einfach-Hydrothion-Ammoniak in Blasen, und es schiefst zuerst d in rubinrothen Krystallen an, dann c, dann wieder d. — Die Krystalle halten sich in ganz damit gefüllten Flaschen bei Abhaltung von Sonne und Wärme; an der Luft etwas besser, als c. Beim Erwärmen entwickeln sie eine niedrigere Schweflungsstufe des Ammoniums, die sich in gelben Tropfen an die Gefafswandungen absetzt, und woraus sich beim Erhitzen sehr flüchtige Krystalle, wohl von Zweifach-Hydrothion-Ammoniak, sublimiren lassen, während Schwefel bleibt. Die Verbindung d wird während des Erhitzens lebhafter roth, und umgibt sich mit hellgelbem geschmolzenen Schwefel, in welchen sich allmälig, unter starkem Kochen, die ganze Verbindung verwandelt; aber der noch unzersetzte Theil von d schmilzt nicht, und löst sich nicht im schmelzenden Schwefel. Eine nicht weit über die Schmelzhitze des Schwefels gehende Temperatur reicht zur Zersetzung des Salzes d hin. Erkaltet der zurückbleibende geschmolzene Schwefel in der Atmosphäre, welche den Dampf von Hydrothion-Ammoniak enthält, so nimmt er wieder viel auf, wird pomeranzengelb und bleibt flüssig, und kommt beim Erhitzen wieder ins Kochen. Es bleiben 75,32 Proc. Schwefel. FRITZSCHE (*J. pr. Chem.* 24, 460).

		Berechnung.	Fritzsche.
NH^3	17	13,08	13,00
HS	17	13,08	12,92
6 S	96	73,84	75,09
NH^3, HS	130	100,00	101,01

Die *flüchtige Schwefelleber, Spiritus sulphuratus Beguini, Liquor fumans Boylii* möchte als ein wässriges Gemisch von hydrothion- und hydrothionig-saurem Ammoniak zu betrachten sein. Man erhält sie durch Destillation von 1 Th. Schwefel mit 2 Salmiak und 2 bis 3 Kalk. Selbst, wenn alle diese Ingredienzien wasserfrei sind, so erhält man den Liquor; hier kann also der zur Bildung der hydrothionigen Säure nöthige Wasserstoff blofs von der Salzsäure herrühren, während sich Chlorcalcium bildet und der Sauerstoff des Kalks mit einem Theil Schwefel Schwefelsäure erzeugt, die von unzersetztem Kalk gebunden wird (*Schema* 108; $4CaO + 3(NH^3, HCl) + 16S = 3CaCl + CaO, SO^3 + 3(NH^3, HS^5)$; es treten jedoch weniger als 5 At. Schwefel an 1 At. Wasserstoff. Nach Gay-Lussac geht zuerst freies Ammoniak über, dann Zweifach-Hydrothion-Ammoniak in Krystallen, welche dann zum Liquor schmelzen; der Rückstand hält Chlorcalcium, schwefelsauren Kalk und Schwefelcalcium; Stickgas entwickelt sich nicht. Auch mit phosphorsaurem oder schwefelsaurem Ammoniak, statt mit Salmiak, erhält man den Liquor; hier liefert das Wasser dieser Salze den Wasserstoff. Gay-Lussac (*Ann. Chim. Phys.* 40, 302; auch *Schw.* 55, 362; auch *Pogg.* 15, 538). vgl. E. (*Crell chem. J.* 1, 56), welcher von 1 Th. Salmiak 1 Th. Destillat erhielt, und Vauquelin (*Ann. Chim. Phys.* 6, 42). Bei Anwendung gelöschten Kalks erhält man das Product reichlicher, aber schwächer. — Das Destillat ist dunkelgelb, an der Luft und in Sauerstoffgas, nicht in Wasserstoffgas oder Stickgas rauchend; besonders das zuerst übergehende, welches einen Ueberschuss von Ammoniak enthält, vermag noch mehr Schwefel zu lösen, und verwandelt sich dadurch in eine ölige, nicht mehr rauchende Flüssigkeit, aus welcher Wasser einen Theil des Schwefels niederschlägt.

e. *Unterschwefligsaures Ammoniak.*

Seine Auflösung liefert beim Abdampfen eine weiche, aus kleinen Nadeln bestehende Masse, Herschel; weifse, glänzende, sehr leicht in Wasser lösliche Schuppen, Zeise (*Schw.* 41, 183); sie gibt, über Vitriolöl verdunstend, rhombische Blättchen, welche beim Erhitzen Wasser, Ammoniak und ein aus Schwefel, viel unterschwefligsaurem und schwefligsaurem und wenig schwefelsaurem Ammoniak bestehendes Sublimat liefern, und welche an der Luft schnell zerfliefsen. Rammelsberg (*Pogg.* 56, 298).

		Berechnung.	Rammelsberg.
$3 NH^3$	51	22,08	
$3 S^2O^2$	144	62,34	62,30
4 HO	36	15,58	
$3(NH^4O, S^2O^2) + HO$	231	100,00	

f. *Sulfamid.* NH^2, SO^2.

Der mit dem Oel des ölerzeugenden Gases gemischte zweifach-schwefelsaure Dreifach-Chlorschwefel (S. 757) bildet mit trocknem Ammoniakgas einen sich zu einem weifsen Pulver verdichtenden Nebel.

Damit das Pulver nicht durch die hierbei entwickelte Hitze zum Theil schmelze und gelb werde, hat man von aufsen abzukühlen. Um die Masse völlig mit Ammoniak zu sättigen, löst man sie von den Wänden ab, und läfst sie 24 Stunden mit Ammoniakgas in Berührung. Hieranf befreit man sie vom überschüssig anhängenden Ammoniak, indem man sie einige Stunden ins Vacuum über Vitriolöl stellt.

Das erhaltene höchst zerfliefsliche weifse Pulver ist als ein Gemenge von Salmiak mit Sulfamid zu betrachten. $SO^2Cl + 2NH^3 = NH^4Cl + NH^2, SO^2$.

		Berechnung.	Regnault.
2 N	28	27,61	27,92
6 H	6	5,92	6,16
Cl	35,4	34,91	34,78
SO^2	32	31,56	31,82
Weifses Pulver	101,4	100,00	100,68

Das Pulver ist in Wasser und Weingeist sehr leicht löslich, und aus der Lösung lässt sich der Salmiak durch Krystallisation nur unvollständig scheiden. — Aus dem in Wasser gelösten Pulver fällt Chlorplatin blofs die Hälfte des Ammoniaks, nämlich blofs den dem Salmiak angehörenden Theil. — Die Lösung fällt den salzsauren Baryt bei gewöhnlicher Temperatur selbst nicht im Verlauf eines Jahres; Siedhitze begünstigt die Fällung, besonders bei Zusatz einer stärkern Säure; aber selbst bei 24stündigem Kochen der Lösung mit salzsaurem Baryt und Salzsäure schlägt sich nur etwas über die Hälfte des vorhandenen Schwefels als schwefelsaurer Baryt nieder; erst durch Abdampfen des Gemisches zur Trockne und Auflösen in verdünnter Salzsäure erhält man allen schwefelsauren Baryt. Fällt man aus der Lösung das Chlor des Salmiaks durch salpetersaures Silberoxyd, so fällt das Filtrat ebenfalls nicht den salpetersauren Baryt in der Kälte. Kocht man die Lösung mehrere Stunden mit Kali, so gibt die Flüssigkeit nach der Sättigung mit Salzsäure doch nur einen geringen Niederschlag mit salzsaurem Baryt. Es erfordert also lange Zeit, wenn das wässrige Kali das schwefligsaure Amid in Schwefelsäure und Ammoniak verwandeln soll. Regnault (*Ann. Chim. Phys.* 69, 170; auch *J. pr. Chem.* 18, 98).

g. *Trocken zweifach-schwefligsaures Ammon.*

Sulfit-Ammon. — Trocknes schwefligsaures Gas verdichtet sich mit trocknem Ammoniakgas schnell zu einer hellbraunen Masse, die durch Wasser farblos wird. Döbereiner (*Schw.* 47, 120). Nach welchem Verhältnisse auch die 2 Gase zusammentreten, so verdichten sie sich nach gleichen Maafsen. Die anfangs schmierige gelbrothe Masse verwandelt sich bei längerm Bewahren in der Kälte in rothgelbe, sternförmig vereinigte Nadeln. H. Rose.

Berechnung a.			Berechnung b.		
NH^3	17	20,99	NH^3	17	20,99
$2SO^2$	64	79,01	SO	24	29,63
			SO^3	40	49,38
$NH^3, 2SO^2$	81	100,00	NH^3, SO, SO^3	81	100,00

Nach Berechnung a ist das Salz eine Verbindung von 2 At. schwefliger Säure mit 1 At. Ammoniak; nach Berechnung b von 1 At. Schwefelsäure mit 1 At. Ammoniak und 1 At. SO; dieses SO würde die

Stelle von HO, wie es im gewöhnlichen schwefelsauren Ammoniak enthalten ist, vertreten. H. ROSE vermuthet mit Wahrscheinlichkeit, das Ammoniak sei mit einer isomeren (oder vielmehr polymeren) schwefligen Säure verbunden, mit S^2O^4, oder SO, SO^3, d. h. mit einer Säure, die als Verbindung von unterschwefliger und Schwefel-Säure zu betrachten ist. Jedenfalls deutet die besondere Farbe des Salzes auf einen eigenthümlichen Verbindungszustand, und die folgenden merkwürdigen Verhältnisse zeigen die grofse Neigung der in dem Salze enthaltenen Säure, in Schwefelsäure und unterschweflige Säure zu zerfallen, die sich dann weiter in schweflige Säure und Schwefel zersetzt. — MILLON (*Ann. Chim. Phys.* 69, 89) und FORCHHAMMER (*Compt. rend.* 4, 395) nehmen mit weniger Wahrscheinlichkeit an, ein Theil des Schwefels sei entweder mit Stickstoff oder mit Amid verbunden. DUMAS betrachtet das Salz als NH^2, HO, SO, und nennt es *Sulfimid*. Aber bei dieser Formel wurde H. ROSE's ältern Versuchen gemäfs angenommen, das Salz enthalte auf 1 At. NH^3 1 At. SO^2, während es nach seinen neueren 2 At. SO^2 enthält.

Das Salz wird an der Luft weifs und zerfliefst schnell; es löst sich leicht in Wasser; die anfangs gelbliche Lösung wird bald farblos und reagirt etwas sauer. Lange Zeit in verschlossenen Gefäfsen aufbewahrt, setzt sie etwas Schwefel ab, wohl weil ihre Säure in Schwefelsäure und unterschweflige zerfällt. Läfst man die frische Lösung im Vacuum über Vitriolöl bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten, so bleibt ein Krystallgemenge von gewöhnlichem schwefelsauren und unterschwefligsauren Ammoniak [hiefür fehlt es aber an Ammoniak]. — Kalihydrat entwickelt aus der frischen Lösung schon in der Kälte Ammoniak, noch mehr beim Erwärmen; hierauf mit Salzsäure übersättigt, scheidet sie Schwefel ab, während in ihr schweflige Säure und Schwefelsäure gelöst bleibt. Also ist die schweflige Säure in ihrer eigenthümlichen Form an das Kali übergetreten. Die mit Kalilauge versetzte Lösung des Ammoniaksalzes, im Vacuum verdunstet, gibt Krystalle von schwefelsaurem Kali und eine Mutterlauge von unterschwefligsaurem Kali. Kocht man die verdünnte Lösung mit Kali, bis sich kein Ammoniak mehr entwickelt, so erhält man bei Salzsäurezusatz blofs schweflige Säure, keinen Schwefel. — Die frische Lösung, auch wenn sie zuvor gekocht wurde, kalt mit Salzsäure gemischt, gibt schweflige Säure ohne Absatz von Schwefel und zeigt bei einer gewissen Concentration Röthung. Aber beim Kochen der frischen Lösung mit Salzsäure entwickelt sich schweflige Säure unter Absatz von Schwefel, und die Flüssigkeit hält Schwefelsäure. Eine längere Zeit bei abgehaltener Luft aufbewahrte Lösung gibt auch in der Kälte Schwefel, schweflige Säure und Schwefelsäure. — Verdünnte frische Lösung gibt mit Vitriolöl blofs schweflige Säure, concentrirtere gibt zugleich einen Niederschlag von Schwefel. — Die frische Lösung gibt in der Kälte, gleich dem gewöhnlichen schwefligsauren Ammoniak, mit wässriger seleniger Säure einen rothen Niederschlag von Selen; aber die einige Wochen aufbewahrte Lösung fällt, wie es ein unterschwefligsaures Salz

thut, nur eine Spur von Schwefel-haltendem Selen, beim Kochen mehr und bei Zusatz von Salzsäure noch mehr. — Die frische Lösung gibt mit salzsaurem Baryt einen Niederschlag von schwefelsaurem Baryt, und die davon abfiltrirte Flüssigkeit gibt mit Salzsäure, unter Freiwerden von schwefliger Säure, einen Niederschlag von Schwefel. Also scheint schon die Affinität des Baryts zur Schwefelsäure das Zerfallen von $2SO^2$ in SO^3 und SO zu bewirken. — Die frische Lösung wirkt in der Kälte nicht auf Kupfervitriollösung; beim Erhitzen fällt sie Schwefelkupfer, gleich einem unterschwefligsauren Salze. Sie gibt mit Quecksilbersublimatlösung einen weissen Niederschlag, der sich, wenn das Ammoniaksalz vorwaltet, in schwarzes Schwefelquecksilber verwandelt (also wie unterschwefligsaures Ammoniak; das gewöhnliche schwefligsaure fällt nicht den Sublimat). Auch gegen salpetersaures Silberoxyd verhält sich die frische und die ältere Lösung gleich einem unterschwefligsauren Salze; bei wenig Silberlösung löst sich der weisse Niederschlag wieder auf; bei mehr ist er bleibend, färbt sich aber dann gelb, braun und schwarz; doch hält das so erhaltene schwarze Schwefelsilber metallisches Silber beigemengt, wohl, weil ein Theil der schwefligen Säure unverändert geblieben ist und als solche wirkt. H. Rose (*Pogg.* 33, 275; 42, 415).

h. *Schwefligsaures Ammoniak.*

α. Einfach. — Schwefligsaures Gas wird im Woulfe'schen Apparat durch wässriges Ammoniak geleitet; die Verbindung erfolgt unter Erhitzung. — Wasserhelle 6seitige Säulen mit 6seitigen Pyramiden, von frischem, stechenden, etwas schwefligen Geschmacke. — Enthält 29,07 Ammoniak, 60,06 schweflige Säure und 10,87 Wasser. — Auf dem Feuer verknistert es gelinde, wird weich, ohne zu schmelzen, gibt wenig Ammoniak und Wasser, und sublimirt sich alsdann als ein *saures Salz.* — Wird an der Luft anfangs weich, dann wieder hart, indem es in schwefelsaures Ammoniak verwandelt ist. Salpetersäure zersetzt es unter Entwicklung von Stickoxyd- und schwefligsaurem Gase in schwefelsaures und salpetersaures Ammoniak; Chlor unter Abscheidung von schwefligsaurem Gase in schwefelsaures und salzsaures Ammoniak. — Das Salz löst sich in 1 Wasser von 12° unter beträchtlicher Kälteerzeugung auf; noch leichter in heissem. Die Auflösung verliert durch Kochen Ammoniak. Fourcroy u. Vauquelin (*Crell Ann.* 1800, 2, 415).

β. Zweifach. — Durch Sättigung des wässrigen Ammoniaks mit schwefligsaurem Gas, oder durch Sublimation von *α.* — Das einfach- und das doppelt-saure Salz, auf Quecksilber bis zu 134° erhitzt, gibt kein Gas, zersetzt sich je-

doch unter Schwärzung des Quecksilbers. BINEAU (*Ann. Chim. Phys.* 67, 241).

i. *Unterschwefelsaures Ammoniak.*

Man fällt unterschwefelsauren Baryt durch schwefelsaures Ammoniak und lässt das Filtrat bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten. — Undeutliche, haarförmige Krystalle von kühlendem Geschmack, wie Glaubersalz. — Verliert beim Erhitzen zuerst Wasser, dann schweflige Säure, und der nun erst schmelzende Rückstand zersetzt sich beim weitern Erhitzen gleich schwefelsaurem Ammoniak. — Löst sich in 0,79 Th. Wasser bei 16° unter bedeutender Erkältung; die Lösung verträgt das Kochen ohne Zersetzung. Löst sich nicht in absolutem Weingeist. HEEREN (*Pogg.* 7, 172).

	Berechnung.		HEEREN.
NH^3	17	15,89	
S^2O^5	72	67,29	
2HO	18	16,82	18,44
NH^4O, S^2O^5	107	100,00	

k. *Trocken schwefelsaures Ammon.*

α. *Sulfat-Ammon.* 1. *Neutrales.* — *Sulfamid* von DUMAS. — Man leitet die aus erhitztem rauchenden Vitriolöl entwickelten Dämpfe der wasserfreien Schwefelsäure in eine mit Schnee umgebene weithalsige Flasche und bewirkt durch öfteres Umdrehen, dass sich die Säure an den Wandungen gleichförmig, nirgends zu dick absetzt. Gleich darauf leitet man in die, mit Kältemischung umgebene, Flasche durch Kalihydrat gut getrocknetes Ammoniakgas, welches unter starker Wärmeentwicklung verschluckt wird. Blofs die Oberfläche der Säure verwandelt sich in das neutrale Sulfatammon; das Innere wird durch die entstandene Cruste so geschützt, dass blofs ein saures Salz entsteht; auch wenn die Flasche 1 Jahr lang mit Ammoniakgas gefüllt erhalten wird, hat sich wenig neutrale und viel saure Verbindung gebildet. Man kratzt daher das obere, lockere neutrale Salz sorgfältig ab, dessen Lösung in Wasser Lackmus nicht röthen darf. H. ROSE. Das Uebrige dient zur Darstellung des Parasulfat-Ammons. s. u.

Weifses, trocknes, nicht krystallisches Pulver; schmeckt bitter, wie das gewöhnliche schwefelsaure Ammoniak; nach der Lösung in Wasser neutral gegen Pflanzenfarben. Wirkte ein Ueberschuss von Ammoniak ein, so reagirt es alkalisch; ist saures Salz beigemengt, sauer. Luftbeständig. Hält es saures Salz, so wird es feucht, oder zerfliefst sogar. H. ROSE.

		Berechnung.		H. Rose 1)	2)
NH^3	17	29,83		29,29	
SO^3	40	70,17		70,75	70,04
NH^3, SO^3	57	100,00		100,04	

Wird von Kane betrachtet als Vitriolöl, HO, SO^3, worin die Verbindung des Wasserstoffs mit Sauerstoff durch die Verbindung des Wasserstoffs mit Amid ersetzt ist = HAd, SO^3, oder, nach der Binarsalztheorie = H, SO^3Ad; weil das SO^3Ad ein anderes Salzradical ist, als das Sulfan, SO^4, so erfolgen die Fällungen des Baryts u. s. w. minder leicht. — Auch liefse sich die Verbindung mit Dumas als wasserhaltiges schwefligsaures Amid betrachten = NH^2, HO, SO^2; wenigstens zeigt das Sulfatammon und besonders das Parasulfatammon in den Reactionen manche Aehnlichkeit mit Regnault's Sulfamid. H. Rose.

Schmilzt beim Erhitzen in der Luft unter Entwicklung von schwefliger Säure, Ammoniak und schwefligsaurem Ammoniak zu einer klaren Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu saurem schwefelsauren Ammoniak erstarrt; beim Erhitzen in Wasserstoffgas geht freies und schwefligsaures Ammoniak über, welches zum Theil ein gelbliches Sublimat bildet, und der Rückstand ist saures schwefligsaures und schwefelsaures Ammoniak.

Löst sich in ungefähr 9 Th. kaltem Wasser. Die Lösung verändert sich nicht bei langem Aufbewahren. — Sie entwickelt ihr Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur mit Kali, Kalk oder kohlensaurem Kali. (Das trockne Salz, mit kohlensaurem Baryt oder Kalk zusammengerieben, gibt kein Ammoniak, erst beim Befeuchten mit Wasser.) — Weingeistiges Zweifach-Chlorplatin fällt die Lösung des Salzes sogleich, schlägt aber daraus blofs 14,7 bis 17,26 Procent Ammoniak nieder, also wenig über die Hälfte. Die Lösung gibt mit schwefelsaurer Alaunerde, mit Weinsäure, Traubensäure oder Kohlensticksäure erst nach längerer Zeit einen Niederschlag und einen viel geringeren, als eine gleich starke Lösung des gewöhnlichen schwefelsauren Ammoniaks. — Die Lösung, mit salz- oder salpeter-saurem Baryt gemischt, lässt nur einen Theil ihrer Schwefelsäure als schwefelsauren Baryt fallen; der Niederschlag ist schwer auf dem Filter zu sammeln, weil er durchläuft; seine Menge vermehrt sich allmälig, so dass sich das Filtrat immer wieder trübt. Der in der Kälte mit salzsaurem Baryt in ½ Stunde erhaltene Niederschlag zeigt 22,4, der in 1 Stunde erhaltene 23,5 Proc. Schwefelsäure des Salzes an. Beim Erwärmen nimmt der Niederschlag zu, aber selbst nach langem Kochen unter Zusatz von Salz- oder Salpeter-Säure beträgt die Menge der gefällten Schwefelsäure blofs 30 bis 40 Procent, also ungefähr die Hälfte der vorhandenen; und erst durch Abdampfen der Lösung mit salzsaurem Baryt zur Trockne und heftiges Glühen erhält man alle Schwefelsäure als unlöslichen schwefelsauren Baryt. — Die Lösung des Sulfat-Ammons, auch wenn sie zuvor gekocht wurde, trübt in der Kälte gar nicht den salzsauren Strontian, und gibt erst in 8 Tagen einen sehr geringen Niederschlag. Beim Kochen trübt sich das Gemisch sogleich, und nach

dem Abdampfen zur Trockne und Glühen bis zum Verdampfen allen Salmiaks bleibt beim Behandeln mit Wasser schwefelsaurer Strontian ungelöst, der die ganze Menge der im Sulfat-Ammon gewesenen Schwefelsäure enthält. — Eben so bleibt ein Gemisch der Lösung mit salzsaurem Kalk völlig klar, selbst nach 8 Tagen, trübt sich aber beim Kochen und lässt nach dem Abdampfen und Glühen und Ausziehen des überschüssigen Chlorcalciums mit Weingeist die richtige Menge schwefelsauren Kalk. Aus einem concentrirten Gemisch beider Salze fällt Weingeist, selbst nach mehreren Wochen, unverändertes Sulfat-Ammon; Schwefelsäure fällt daraus Gyps. Digerirt man die Lösung mit Kalkhydrat, bis alles Ammoniak verflüchtigt ist, so bleibt gewöhnlicher Gyps. — Die Sulfatammon-Lösung bleibt mit Bleizuckerlösung anfangs klar, trübt sich allmälig, schneller beim Erwärmen, doch wird nur ein Theil der Schwefelsäure gefällt. H. Rose.

Die Sulfatammon-Lösung liefert beim Verdunsten Krystalle von Parasulfatammon und eine Mutterlauge, welche das zerfliefsliche Salz enthält. Nicht schon beim Auflösen des Sulfatammons, sondern erst beim Abdampfen scheint diese Umwandlung zu erfolgen, denn die Lösung von Sulfatammon zeigt andere Reactionen, als die von Parasulfatammon.

Das Sulfatammon löst sich in erwärmtem Vitriolöl schwierig, ohne Geruch nach schwefliger Säure, und scheidet sich beim Erkalten wieder ab. — Es löst sich nicht in Weingeist und wird durch Digestion damit nicht verändert. H. Rose.

2. *Saures Sulfatammon.* — Bildet sich neben dem neutralen als eine glasartige harte Masse; an der Luft schnell zerfliefsend, sich in Wasser unter Zischen lösend. H. Rose.

β. *Parasulfat-Ammon.* — Krystallisirt beim Verdunsten der Lösung von Sulfatammon. — 1. Man dampft diese Lösung zuerst bei sehr gelinder Wärme ab, und dann unter der Evaporationsglocke über Vitriolöl; oder sogleich im Vacuum über Vitriolöl, weil die Flüssigkeit in der Wärme allmälig sauer wird; und befreit die Krystalle von Parasulfatammon nicht durch Abwaschen mit Wasser, sondern durch Abreiben mit Fliefspapier von der anhängenden Mutterlauge, welche das zerfliefsliche Salz enthält. — 2. Nachdem aus der Flasche, in welcher die trockne Schwefelsäure mit Ammoniakgas gesättigt wurde (S. 868), das neutrale Sulfatammon herausgenommen ist, lässt man das darin bleibende saure Sulfatammon noch längere Zeit mit Ammoniakgas in Berührung, treibt dann durch einen Strom trockner Luft das übrige Ammoniakgas vollständig aus, bietet die offene Flasche längere Zeit der feuchten Luft dar, und löst die Masse sehr langsam in Wasser. Wenn Erhitzung eintritt, so verwandelt die überschüssige Schwefelsäure das Salz in gewöhnliches

schwefelsaures Ammoniak. Man befreit die Lösung durch Schütteln mit kohlensaurem Baryt von der überschüssigen Schwefelsäure, filtrirt und verdunstet dann, wie bei 1. Wäre nicht alles Ammoniakgas durch die Luft ausgetrieben worden, so ist etwas gewöhnliches schwefelsaures Ammoniak erzeugt, welches durch den kohlensauren Baryt nicht zu scheiden ist. H. Rose.

Wasserhelle Krystalle des 4gliedrigen Systems, aber hemiedrisch. *Fig.* 40; von den 8 e-Flächen der Grundform fehlen 4; eben so von den 8 a-Flächen des ersten stumpfen Oktaeders. e : e′ = 98° 56′; e : a = 139° 28′; p : e = 113° 14′; p : a = 121° 15′; die p-Fläche ist quadratisch, etwas uneben; die e- und a-Flächen sind glatt, glänzend; kein Blätterdurchgang. G. Rose.

Das Parasulfatammon hat die Zusammensetzung des Sulfatammons; es hält 70 bis 70,29 Proc. Schwefelsäure. H. Rose.

Die Krystalle ziehen, wenn ihnen kein zerfliefsliches Salz anhängt, die Feuchtigkeit der Luft nicht an. Mit Wasser befeuchtet der Luft dargeboten, verwandeln sie sich unter Freiwerden von etwas Schwefelsäure in das zerfliefsliche Salz. — Sie lösen sich etwas leichter in Wasser, als das Sulfatammon; die Lösung ist neutral, und bleibt es, in verschlossenen Gefäfsen aufbewahrt, doch scheint sich darin allmälig zerfliefsliches Salz zu bilden. Sie gibt, im Vacuum über Vitriolöl abgedampft, Krystalle von Parasulfatammon, neben etwas zerfliefslichem Salz; aber beim Verdunsten an der Luft (wegen der darin enthaltenen Kohlensäure) wird die Lösung Lackmus röthend, und hält mehr zerfliefsliches Salz. Die Lösung der Krystalle in 9 Th. Wasser gibt mit Weinsäure in mehreren Tagen keinen Niederschlag, mit Traubensäure nach einiger Zeit einen viel geringeren, als die Lösung von Sulfatammon; sie verhält sich gegen schwefelsaure Alaunerde, Chlorplatin und Kohlensticksäure gleich dieser. — Die unveränderte Lösung trübt auch in längerer Zeit nicht die Baryt-, Strontian-, Kalk- und Blei-Salze. Die sauer gewordene gibt einen Niederschlag. Mit salzsaurem Baryt gekocht, gibt sie einen Niederschlag von schwefelsaurem Baryt, doch viel langsamer, als die Lösung von Sulfatammon; mit salzsaurem Baryt und Salzsäure versetzt, gibt sie bei gewöhnlicher Temperatur erst in 12 Stunden einen Niederschlag. Mit überschüssigem salzsauren Baryt abgedampft und geglüht, liefert die Lösung nach dem Ausziehen des Chlorbaryums schwefelsauren Baryt, der blofs 67,47 Procent Schwefelsäure der Krystalle anzeigt, weil ein Theil der Schwefelsäure entweicht. H. Rose.

1. *Zerfliefsliches schwefelsaures Ammon.*

Bleibt nach dem Krystallisiren des Parasulfatammons in der Mutterlauge. Um es möglichst von noch darin gelöstem Parasulfatammon zu befreien, lässt man die wässrige Lösung

des Sulfatammons im Vacuum über Vitriolöl völlig zur Trockne verdunsten, setzt den Rückstand der Luft bis zum Zerfliefsen aus, giefst die Flüssigkeit vom krystallisirten Parasulfatammon ab, verdunstet die Lösung bis zum Anschiefsen des Parasulfatammons, und lässt sie nach der Entfernung dieser Krystalle im Vacuum krystallisiren. Wurde das Verdunsten in der Luft vorgenommen, so ist die Lösung etwas sauer und muss vor dem letzten Verdunsten im Vacuum durch Behandeln mit kohlensaurem Baryt und Filtriren entsäuert werden.

Undeutliche nadelförmige Krystalle. Röthet, in Wasser gelöst, wenn es vorsichtig dargestellt wurde, Lackmus nur sehr schwach.

	Berechnung.		H. Rose.
2 NH^3	34	27,65	
2 SO^3	80	65,04	64,14
HO	9	7,31	
$NH^3SO^3 + NH^4O,SO^3$	123	100,00	

Lässt sich als eine Verbindung von 1 At. Sulfatammon mit 1 At. gewöhnlichem schwefelsauren Ammoniak betrachten; doch entsprechen dieser Ansicht nicht ganz die Reactionen der Lösung.

Die wässrige Lösung verhält sich gegen schwefelsaure Alaunerde, Chlorplatin, Weinsäure und Traubensäure, wie die des Sulfatammons. — Sie trübt salzsauren Baryt sogleich, doch ist die Fällung der Salzsäure eben so unvollständig, wie bei Sulfatammon, so dass bei gewöhnlicher Temperatur in 24 Stunden nur ⅛ der vorhandenen Schwefelsäure niederfällt; Zusatz von Schwefelsäure bewirkt, dass ungefähr die Hälfte gefällt wird. — Die Lösung fällt die concentrirte Lösung des salzsauren Strontians sogleich, die verdünntere nach einiger Zeit. — Den salzsauren Kalk fällt sie nicht; gegen Bleizucker verhält sie sich, wie die Lösung des Sulfatammons. H. Rose.

m. *Schwefelsaures Ammoniak.*

α. Einfach. — *Glauber's geheimer Salmiak, Sal ammoniacum secretum Glauberi.* — Findet sich natürlich als *Mascagnin.* — Wird erhalten durch Zersetzung des kohlensauren oder salzsauren Ammoniaks mittelst der Schwefelsäure. — Wasserhelle Krystalle, welche hinsichtlich der Form und der Winkel mit denen des schwefelsauren Kali's übereinkommen. Bernhardi (*N. Gehl.* 8, 413 und *N. Tr.* 9, 2, 25), Beudant, Mitscherlich (*Pogg.* 18, 168). Fig. 76 u. 77. y : y unter 121° 8′; n : n = 111° 15′. Mitscherlich. Von scharfem bittern Geschmack.

Berechnung a.			Mitscherlich.	Ure.
NH^3	17	25,76		
SO^3	40	60,61		
HO	9	13,63	13,58	13
NH^4O,SO^3	66	100,00		

Berechnung b.			Berzelius.	Kirwan.
NH^3	17	22,67	22,6	14,24
SO^3	40	53,33	53,1	54,66
2 HO	18	24,00	24,3	31,10
NH^4O,SO^3,HO	75	100,00	100,0	100,00

Nach Berzelius hält das krystallisirte Salz 2 At. Wasser, wovon es 1 At. bei gelinder Wärme verliert; nach Mitscherlich (*Lehrb.* 2, 102) hält es nur 1 At. Wasser. Letztere Angabe ist, da schwefelsaures Ammoniak und Kali gleiche Krystalle bilden, mit der Annahme im Einklange, dass KO und NH^4O, oder NH^3, HO und also auch NH^4O, SO^3 und KO, SO^3 isomorph sind.

Verknistert beim Erhitzen, schmilzt bei 140° und fängt erst bei 280° an sich zu zersetzen, wobei das Glasgefäſs angefressen wird. Marchand (*Pogg.* 42, 556). Entwickelt bei dieser Zersetzung Ammoniak, dann Wasser und Stickgas, und verschwindet unter Sublimation von schwefligsaurem und wenig schwefelsaurem Ammoniak. — Zerfällt, durch eine glühende Röhre geleitet, in Wasser, Schwefel und Stickgas. H. Davy (*Schema* 68). — Zersetzt sich beim Erhitzen mit chlorsaurem Kali unter Feuer und Entwicklung von Chlorgas, Chloroxydgas, Stickgas und wenig Sauerstoffgas. Soubeiran. — Zerfallt beim Abdampfen mit Salzsäure in Salmiak und zweifach-schwefelsaures Ammoniak. — Wird an der Luft etwas feucht; löst sich in 2 Th. kaltem, in 1 Th. kochendem Wasser.

β. *Zweifach.* — Krystallisirt in dünnen Rauten, oder schuppig; schmeckt sauer und bitterlich. Zerfliefst langsam an der Luft. Löst sich in 1 Th. kaltem Wasser auf. Link (*Crell Ann.* 1796, 1, 25). — Das Pulver von α absorbirt in der Kälte die Dämpfe der wasserfreien Schwefelsäure sehr langsam und sparsam; die Verbindung schmilzt bei höherer Temperatur und zersetzt sich beim stärkern Erhitzen wie das zweifach-saure Salz. H. Rose (*Pogg.* 38, 122).

n. *Schwefelkohlenstoff-Ammoniak.*

Schwefelkohlenstoff verwandelt sich durch langsame Absorption des Ammoniakgases in ein schwach gelbes, in trocknem Zustande sublimirbares, nicht krystallisches Pulver, welches begierig das Wasser anzieht, unter erst pomeranzengelber (von hydrothio-carbonsaurem Ammoniak herrührend), dann citrongelber Färbung, und sich dadurch in Ammoniak, Hydrothion und Kohlensäure verwandelt. Berzelius u. Marcet. — Entsteht auch beim Erhitzen des xanthonsauren Ammoniaks. Zeise (*Pogg.* 35, 511).

o. *Hydrothiocarbon-Ammoniak.*

Rothwerdendes Salz von Zeise; *Ammonium-Sulfocarbonat*, Berzelius. — *Bildung* (S. 612). Man mischt 10 Maafs mit trocknem Ammoniakgas gesättigten Weingeist mit 1 Maafs Schwefelkohlenstoff, setzt das Gemisch, wenn es eine braungelbe Farbe angenommen hat, in eiskaltes Wasser, giefst die Mutterlauge von dem krystallisirten Salze (damit es nicht mit Krystallen von hydrothion-schwefelblausaurem Ammoniak verunreinigt werde) nach 1 Stunde ab, wäscht es einige Mal mit kaltem Weingeist, dann mit Aether ab, prefst

es schnell zwischen Fliefspapier aus, und bewahrt es in einem gut schliefsenden Gefäfse.

Das Salz ist blassgelb und krystallisirt. An der Luft verdampft es in einigen Tagen gänzlich; es lässt sich bei Abwesenheit von Feuchtigkeit gröfstentheils unverändert sublimiren, doch scheint sich dabei etwas Hydrothion-Ammoniak zu bilden.

Das mit Weingeist befeuchtete Salz wird an der Luft augenblicklich dunkler gelb und in wenigen Secunden roth; das mit Aether gewaschene und gut ausgepresste behält seine gelbe Farbe an der Luft 5 Minuten lang, in gut verschlossenen Gefäfsen noch länger. Die wässrige Lösung entfärbt sich an der Luft und gibt einen grauen, Kohlenstoff haltenden Niederschlag, ohne dass sich jedoch Schwefelblausäure erzeugt. Wässriges Kali, mit dem Salze bis zur Trockne destillirt, gibt einen Rückstand von schwefelblausaurem Kali. Mit Kalkmilch versetzt, liefert es viel gelbes Pulver neben einer Lösung, welche noch Hydrothiocarbon enthält. Salzsäure und Schwefelsäure entfärben augenblicklich die rothe wässrige Lösung dieses Salzes, und machen sie durch abgeschiedenes (bei Ueberschuss der stärkeren Säuren sich wieder lösendes) Hydrothiocarbon milchig; ist die wässrige Lösung concentrirt, so entwickelt sich auch Hydrothion, und es scheidet sich etwas Schwefelartiges ab. Mäfsig verdünnte Salz- oder Schwefel-Säure scheidet aus dem trocknen Salze das reine Hydrothiocarbon aus, ohne Entwicklung von Hydrothion. (S. 644, oben.) In verschlossenen Gefäfsen mit Weingeist hingestellt, zersetzt sich das Salz in Hydrothion und in hydrothion-schwefelblausaures Ammoniak. ($2(NH^3, HCS^5) = NH^3, H^2C^2NS^3 + 3\ HS$).

Das Salz wird an der Luft feucht, und löst sich sehr schnell und reichlich in Wasser auf. Der 8fachen Wassermenge ertheilt es eine rothe, einer gröfsern Menge eine braune, einer noch gröfsern eine gelbe Farbe. Die Auflösung hält sich in verschlossenen Gefäfsen sehr lange, nur geht das Roth in Rothbraun über. Wenig in Weingeist, noch weniger in Aether löslich. Zeise (*Schw.* 41, 105).

p. *Schwefelphosphor-Ammoniak.*

Dreifach-Schwefelphosphor (aus 31,4 Th. Phosphor und 48 Th. Schwefel bereitet) absorbirt das Ammoniakgas äufsert langsam; die Absorption ist erst nach ½ Jahr beendigt. — Die Verbindung ist fest, gelblich, schmeckt hepatisch, erweicht sich beim Erwärmen, ohne zu schmelzen, entwickelt Hydrothion und Hydrothion-Ammoniak, hierauf sich sublimirenden Schwefelphosphor, während Phosphorstickstoff als porose Masse bleibt. An der Luft wird die

Verbindung feucht, den Geruch nach Hydrothion und Ammoniak entwickelnd. Mit Wasser behandelt, gibt sie phosphorigsaures Ammoniak und eine Verbindung von Schwefelphosphor mit Hydrothion-Ammoniak. BINEAU (*Ann. Chim. Phys.* 70, 265).

		Berechnung.	BINEAU.
NH^3	17	17,63	17,5
P	31,4	32,58	32,6
3 S	48	49,79	49,9
NH^3, PS^3	96,4	100,00	100,0

Stickstoff und Selen.

A. *Einfach-Hydroselen-Ammoniak.* — *Selen-Ammonium.* — 1 Maafs Hydroselengas, mit einem Ueberschuss von Ammoniakgas gemengt, verdichtet 2 Maafse desselben, unter Bildung eines weifsen Nebels, der sich als eine weifse, nach Hydroselen und Ammoniak riechende Masse absetzt. BINEAU. Die Masse ist nicht krystallisch, und, weil die Luft etwas Wasserstoff entzog, blassroth und in Wasser mit rother Farbe löslich. BERZELIUS.

B. *Zweifach-Hydroselen-Ammoniak.* — *Hydroselen-Selenammonium.* — Bei überschüssigem Ammoniakgas verdichten sich beide Gase zu gleichen Maafsen zu einer weissen, krystallisirten, nach Hydroselen und Ammoniak riechenden Masse, minder flüchtig, als das Zweifach-Hydrothion-Ammoniak. Scheidet beim Erhitzen Selen aus. — Sowohl A als B zersetzen sich schnell an der Luft unter Abscheidung von Selen. BINEAU (*Ann. Chim. Phys.* 67, 229).

			Berechnung.				Berechnung.
A.	NH^3	17	29,31	B.	NH^3	17	17,17
	HSe	41	70,69		2 HSe	82	82,83
	NH^3,HSe	58	100,00		NH^3,2HSe	99	100,00

Ammoniakgas und wässriges Ammoniak wirken nicht auf das Selen ein. Destillirt man ein Gemenge aus Selencalcium und Salmiak, so geht neben Ammoniakgas und Selen eine rothe, stark hepatisch schmeckende Flüssigkeit über, welche durch Vermischen mit viel Wasser, roth getrübt wird, und beim Aussetzen an die Luft sich in entweichendes Ammoniak und Wasser und in niederfallendes Selen zersetzt. BERZELIUS. Wahrscheinlich ist diese Flüssigkeit als hydroseleniges Ammoniak zu betrachten, d. h. als Hydroselen-Ammoniak, welches noch mehr Selen aufgelöst hat.

C. *Selenigsaures Ammoniak.*

a. *Einfach.* — Man löst die Säure in etwas überschüssigem, concentrirten, wässrigen Ammoniak, und lässt die Lösung an einem warmen Orte verdunsten. — 4seitige Säulen, geschoben 4seitige Tafeln und federartige Krystalle. — Entwickelt beim Erhitzen unter lebhaftem Aufschäumen zuerst Wasser und Ammoniak, dann Wasser und Stickgas

nebst wenig, theils in Wasser gelöstem, theils trocknem sublimirten 4fach-selenigsauren Ammoniak, und lässt geschmolzenes Selen. An der Luft zerfliefsend.

b. *Zweifach.* — Durch Auflösen des Salzes a in Wasser und freiwilliges Verdunsten, wobei Ammoniak entweicht. — Luftbeständige Nadeln.

c. *Vierfach.* — Durch Abdampfen der Lösung von b in der Wärme, oder durch Hinzufügen von Säure. — Nicht krystallisirbar, an der Luft zerfliefsend. BERZELIUS.

Stickstoff mit Iod.

Iodstickstoff? oder *Iodamid?* NJ^3, oder NJ, oder NH^2J?

Fällt als schwarzes Pulver nieder beim Zusammenbringen von Iod oder Chloriod mit wassrigem, öligen oder kohlensauren Ammoniak. Entweder: $4NH^3 + 6J = 3(NH^3,HJ) + NJ^3$; oder: $4NH^3 + 4J = 3(NH^3,HJ) + NJ$; oder: $2NH^3 + 2J = NH^3,HJ + NH^2,J$. Es entwickelt sich hierbei immer ein wenig Stickgas. Eine Lösung von iodsaurem und Hydriod-Ammoniak gibt mit Kali nur dann einen Niederschlag von Iodstickstoff, wenn ihr zuvor Salzsäure zugefügt wurde. SERULLAS. — Auch bei der Zersetzung des Chlorstickstoffs durch wässriges Iodkalium entsteht Iodstickstoff. — 1. Man übergiefst gepulvertes Iod mit überschüssigem Ammoniak, reibt es damit gelinde zusammen, und wäscht auf dem Filter mit kaltem Wasser das Hydriod-Ammoniak aus. — 2. Man sättigt Weingeist von 33° B. mit Iod, versetzt die filtrirte oder decanthirte Lösung mit sehr überschüssigem Ammoniak, rührt um, verdünnt mit Wasser, subsidirt und decanthirt die Flüssigkeit vom Iodstickstoff, der sich als ein schwarzer Teig abgesetzt hat, und wäscht diesen mit kaltem Wasser entweder durch Subsidiren und Decanthiren, oder, wenn er sich zu schwer setzt, auf dem Filter. Dieser Iodstickstoff erscheint als ein sehr zartes Pulver, welches, so lange es noch feucht ist, nicht verpufft, selbst nicht beim Drücken mit einem Glasstab, während der nach 1) bereitete Iodstickstoff oft selbst während des Auswaschens von selbst verpufft. Fällt man das Iod zuerst aus der weingeistigen Lösung durch Wasser und fügt dann Ammoniak hinzu, so erhält man einen leicht verpuffenden Iodsticktoff. SERULLAS. — 3. Man löst Iod in erwärmter Salpetersalzsäure, giefst die Lösung, welche Dreifach-Chloriod hält, vom ungelösten Iod ab, und fällt aus ihr durch überschüssiges Ammoniak den Iodstickstoff als ein schwarzbraunes Pulver. Hierbei scheint blofs Salzsäure und Iodstickstoff zu entstehen, denn es entwickelt sich kein Stickgas, und die Flüssigkeit hält blofs salzsaures und kaum eine Spur von Hydriod-Ammoniak. MITSCHERLICH. Hiernach liefse sich vermuthen, der Iodstickstoff sei $= NJ$, denn $NH^3 + JCl^3 = NJ + 3HCl$. — Man kann auch das Ammoniak mit wässrigem Dreifach-Chloriod oder mit einem Gemisch von Iodsäure und Salzsäure zusammenbringen. ANDRÉ (*J. Pharm.* 22, 137).

Der Iodstickstoff wird nach dem Waschen durch Aussetzen an die kalte Luft getrocknet; aber auch so verpufft er häufig von selbst. Es ist gut, das Filter mit dem feuchten Iodstickstoff in kleinere Stücke zu zer-

reifsen, und diese weit aus einander zu legen, damit keine gefährliche Explosion erfolgt. — In einer mit Ammoniakgas gefüllten Glocke trocknet er, ohne zu verpuffen, hält sich 6 Wochen und länger, und lässt sich sogar, ohne zu verpuffen, berühren, wofern er nicht zuvor wieder der Luft ausgesetzt war. MILLON. — BINEAU (*Ann. Chim. Phys.* 70, 270) bringt unter die mit Ammoniakgas gefüllte Glocke zugleich Kalihydrat. Anfangs absorbirt das dem Iodstickstoff anhängende Wasser Ammoniakgas; aber nach völliger Austrocknung hat das Ammoniakgas sein früheres Volum wieder erhalten; der Iodstickstoff wird daher minder leicht explosibel, ohne dabei Ammoniak aufzunehmen.

Braunschwarzes zartes Pulver.

Berechn. a, nach GAY-LUSSAC.			Berechn. b.			Berechnung c, nach MILLON.		
N	14	3,57	N	14	10	NH^2	16	11,27
J^3	378	96,43	J	126	90	J	126	88,73
NJ^3	392	100,00	NJ	140	100	AdJ	142	100,00

Zersetzungen. **1. Der trockne Iodstickstoff verpufft durch die geringfügigsten Veranlassungen mit heftigem Knall und Zerschmetterung nahe liegender fester Körper, mit einem im Dunkeln bemerkbaren violetten Lichte, unter Entwicklung von Stickgas und fein vertheiltem Iod.** Schon bei blossem Trocknen an der Luft in der Ruhe verpufft er, um so leichter, je höher die Temperatur der Luft. Die geringste Erschütterung oder ein schwacher Stofs, geringe Erwärmung oder das Hinzufügen von Vitriolöl und andern stärkern Säuren, wodurch wohl Wärme erregt wird, bewirken die Explosion. Feuchter Iodstickstoff oder unter einer wässrigen Flüssigkeit befindlicher verpufft meistens erst bei stärkerem Reiben. Oele und andere Fette bewirken die Explosion nicht. — Bei der Verpuffung nimmt man aufser dem rothen Nebel, der von fein vertheiltem Iod herrührt, auch einen weifsen wahr, wohl von Hydriod-Ammoniak; das Licht rührt vom Uebertritt von Wasserstoff an das Iod her: $2(NH^2J) = NH^3,HJ + J + N$. MILLON. — Lässt man mehrmals nach einander 0,05 Gramm möglichst getrockneten Iodstickstoff immer unter derselben Glocke verpuffen, so zeigen sich an ihren Wandungen Spuren von Hydriod-Ammoniak, was für einen Gehalt der Verbindung an Wasserstoff spricht. MARCHAND (*J. pr. Chem.* 19, 1).

2. Unter Wasser löst sich der Iodstickstoff allmälig, unter Entwicklung von etwas Stickgas, zu iodsaurem Ammoniak und Hydriod-Ammoniak; die Auflösung ist neutral und hält freies Iod. SERULLAS, MILLON. — Die Auflösung erfolgt bei gewöhnlicher Temperatur in einigen Tagen, bei höherer schneller, und, wenn das Wasser Schwefel- oder Salpeter-Säure hält, in einigen Minuten; doch zeigt der nach 1), nicht der nach 2) bereitete Iodstickstoff mit warmem oder Säure-haltigem Wasser kleine Explosionen, und mit Säure-haltigem Wasser bildet er kein Hydriod. SERULLAS. Wäre die Verbindung $= NJ^3$, so sollte ein Ueberschuss von Säure gebildet werden: $NJ^3 + 5HO = NH^3 + 2HJ + JO^5$; dagegen erklärt sich die Zersetzung bei der Berechnung c: $3(NH^2,J) + 5HO = 2(NH^3,HJ) + NH^3,JO^5$, MILLON; und auch bei der Berechnung b: $3NJ + 10HO = NH^3,HJ + 2(NH^3,JO^5)$. Da jedoch bei dieser Zersetzung zugleich unbestimmte Mengen von Stickstoff und Iod frei werden, und das Verhältniss des iodsauren Ammoniaks zur Hydriodsäure nicht ermittelt ist, so lässt sich kein bestimmter Schluss ziehen. — Fügt man zu unter Wasser befindlichem Iodstickstoff allmälig verdünnte Salzsäure, so löst er sich ohne Gasentwicklung völlig auf; die Auflösung hält Ammoniak in Verbindung mit Salz-, Hydriod- und Iod-Säure; fügt man hierzu ätzendes oder kohlensaures Kali in sehr kleinem Ueberschuss, so fällt

wieder Iodstickstoff nieder, weil durch das Kali das Ammoniak frei gemacht wird, welches mit den beiden Säuren des Iods wieder Iodstickstoff erzeugt; dieser lässt sich wiederholt in Salzsäure lösen und durch Kali fällen. SERULLAS. Doch nimmt es bei jeder Fällung ab, weil sich dabei Stickgas entwickelt und Iod ausscheidet. MILLON. — Giefst man auf 2 Gramm gut gewaschenen Iodstickstoff 6 Tropfen concentrirte Salzsäure, so zeigt die erhaltene Flüssigkeit keine saure Reaction; alle 3 Säuren, Salz-, Hydriod- und Iod-Säure, sind mit Ammoniak gesättigt. MILLON.

3. Der Iodstickstoff zersetzt sich mit Hydrothionwasser fast augenblicklich ohne Gasentwicklung, unter Ausscheidung von Schwefel, zu einer Lösung von Hydriod-Ammoniak mit einem geringen Ueberschuss von Hydriod, welches von dem dem Iodstickstoff beigemengten Iod herrührt. SERULLAS. Nach der Berechnung a müsste eine sehr saure Flüssigkeit entstehen: $NJ^3 + 6HS = NH^3 + 3HJ + 6S$; nach der Berechnung b oder c entsteht eine neutrale: $NJ + 4HS = NH^3,HJ + 4S$; und $NH^2,J + 2HS = NH^3,HJ + 2S$.

4. Wässriges Kali oder Kalkmilch, zu dem unter Wasser befindlichen Iodstickstoff allmälig gefügt, löst ihn unter Entwicklung von Ammoniak zu iodsaurem Kali [und Iodkalium?] auf; dabei entwickelt sich nur eine Spur Stickgas, mehr, wenn eine concentrirte Kalilösung rasch zugefügt wird, wegen der Temperaturerhöhung. SERULLAS. — Nach a: $NJ^3 + 3KO + 3HO = 2KJ + KO,JO^5 + NH^3$; nach b: $3NJ + 3KO + 9HO = KJ + 2(KO,JO^5) + 3NH^3$; nach c: $3(NH^2,J) + 3KO + 3HO = 2KJ + 2KO,JO^5 + 3NH^3$.

B, a. *Iod-Ammoniak?*

Trocknes Iod absorbirt trocknes Ammoniakgas. 100 Th. Iod nehmen bei + 10° 8,3 Th., bei 0° 9 Th. und bei — 18° 9,4 Th. Ammoniak auf; bei 0° und darüber, nicht bei — 18°, entwickelt sich dabei etwas Stickgas in Folge der durch die Absorption bewirkten Temperaturerhöhung. MILLON. — 100 Th. Iod absorbiren 20,55 Th. Ammoniak. BINEAU (*Ann. Chim. Phys.* 67, 226). Die Verbindung entsteht auch bei gelindem Erwärmen von Iod mit anderthalb kohlensaurem Ammoniak, unter Entwicklung von Wasser und Kohlensäure. COLIN, BINEAU.

Schwarzbraune, metallglänzende, sehr zähe Flüssigkeit, deren Glanz und Zähigkeit bei einem Ueberschuss von Ammoniak abnimmt. Es entwickelt beim Erhitzen einen Theil des Ammoniaks und verdampft dann unzersetzt mit violetter Farbe. GAY-LUSSAC. Die Verbindung riecht nach Iod und Ammoniak, bräunt die Haut und das Papier und wird bei viel Ammoniak so dünnflüssig, wie Wasser, beim Aussetzen an die Luft wieder dicker. LANDGREBE (*Schw.* 52, 100).

Berechnung nach MILLON.			Berechnung nach BINEAU.		
NH^3	17	11,89	$3NH^3$	51	18,02
J	126	88,11	2J	232	81,98
NH^3,J	143	100,00	$3NH^3,J^2$	283	100,00

Ist nach MILLON eine Verbindung von 1 At. Iodamid (sogenanntem Iodstickstoff) mit 1 At. Hydriod-Ammoniak; $2(NH^3,J) = NH^2,J +$

NH^3,HJ. Hierfür spricht, dass man nach MILLON aus einer kleinen Menge von Iodammoniak eine grofse Menge mit denselben Eigenschaften bereiten kann, wenn man zu ihr erst ein wenig Iodamid fügt, das sich langsam löst, dann etwas gepulvertes Hydriod-Ammoniak, welches die Lösung befördert, dann wieder Iodamid u. s. w.

Wasser zersetzt das Iod-Ammoniak in wässriges Hydriod-Ammoniak und in niederfallenden Iodstickstoff. GAY-LUSSAC. Salzsaures Gas, darüber geleitet, liefert Stickgas, Salmiak, Hydriod-Ammoniak und freies Iod. MILLON. — Das Iod-Ammoniak löst sich leicht in Weingeist.

b. *Hydriod-Ammoniak.*

Iodammonium. — Beide Gase verdichten sich zu gleichen Maafsen. — Man sättigt ätzendes oder kohlensaures Ammoniak mit wässrigem Hydriod, oder fällt wässriges Iodeisen durch kohlensaures Ammoniak und filtrirt. Auch die bei der Darstellung des Iodstickstoffs erhaltene Flüssigkeit hält das Salz gelöst. — Scheint in Würfeln zu krystallisiren; farblos. Verdampft bei abgehaltener Luft unzersetzt, gibt bei Luftzutritt ein durch überschüssiges Iod gelb gefärbtes Sublimat. — Absorbirt bei gewöhnlicher Temperatur den Dampf der wasserfreien Schwefelsäure, unter Zersetzung und Entwicklung von schwefliger Säure eine rothbraune Masse bildend. H. ROSE. — Sehr zerfliefslich, leicht in Wasser und Weingeist löslich. Die Auflösung färbt sich an der Luft gelb, indem das Salz durch Oxydation von Wasserstoff des Hydriods und Verflüchtigung von Ammoniak theilweise in das Folgende übergeht.

	Berechnung.			Maafs.
NH^3	17	11,81	Ammoniakgas	1
HJ	127	88,19	Hydriodgas	1
NH^3,HJ	144	100,00		

c. *Hydriodiges Ammoniak.*

Ammonium-Iodid. — Die wässrige Lösung des Hydriod-Ammoniaks, mit Iod gesättigt, bildet eine dunkelbraune, fast undurchsichtige Flüssigkeit.

d. *Iodsaures Ammoniak.*

Man neutralisirt wässrige Iodsäure oder Dreifach-Chloriod mit ätzendem oder kohlensaurem Ammoniak. Das Salz fällt als ein schwer lösliches Krystallpulver nieder. Durch langsames Verdunsten der Lösung lässt es sich in farblosen, stark glänzenden Würfeln erhalten. — Die Krystalle verlieren beim Erwärmen nichts am Gewicht, aber schon bei 150° zersetzen sie sich mit zischendem Geräusch unter Entwicklung von Sauerstoffgas und Stickgas zu gleichen Maafsen, von Ioddampf und Wasserdampf. RAMMELSBERG.

($NH^3,OH,JO^5 = 4HO + J + N + 2O$). — Verpufft heftig auf glühenden Kohlen, mit violettem Rauche. VAUQUELIN. Wird durch concentrirte Salzsäure in Wasser, freies Chlor und in die Verbindung von Salmiak mit Dreifach-Chloriod zersetzt. FILHOL. Löst sich in 38,5 Th. Wasser von 15°, in 6,9 kochendem. RAMMELSBERG (*Pogg.* 44, 555).

			RAMMELSBERG.
NH^3	17	8,86	
JO^5	166	86,46	85,987
HO	9	4,68	
Krystallisirt	192	100,00	

Stickstoff und Brom.

A. *Brom-Stickstoff?* oder *Brom-Amid?* — Man fügt zu Chlorstickstoff, der sich unter einer dünnen Schicht Wasser befindet, tropfenweise wässriges Brom-Kalium. Hierbei geht die gelbe Farbe des Chlorstickstoffs in ein immer dunkleres Roth über. — Schwarzrothes, schweres, sehr flüchtiges Oel, dessen Dunst wiedrig riecht und stark die Augen reizt. — Phosphor und Arsen bewirken heftige Verpuffung. — Unter Wasser aufbewahrt, bedeckt es sich mit einer Blase von Stickgas, welche gröfser wird, aufplatzt und sich erneuert, bis es völlig verschwunden ist; dabei löst das Wasser Hydrobrom-Ammoniak mit überschüssigem Brom. Wässriges Ammoniak zersetzt das Oel unter dicken weifsen Nebeln. MILLON (*Ann. Chim. Phys.* 69, 75).

B. *Hydrobrom-Ammoniak.* — *Brom-Ammonium.* — Die beiden Gase verdichten sich zu gleichen Maafsen. Man sättigt wässriges Ammoniak mit Hydrobrom und dampft ab. — Lange farblose Säulen, von scharf salzigem Geschmack, in der Wärme ohne Schmelzung verdampfend. — Wird an der Luft durch Bildung von wenig hydrobromigem Ammoniak etwas gelb und Lackmus röthend. BALARD. Löst sich leicht in Wasser, sehr wenig in Weingeist.

	Berechnung.			Maafs.
NH^3	17	17,63	Ammoniakgas	1
HBr	79,4	82,37	Hydrobromgas	1
NH^3,HBr	96,4	100,00		

C. *Bromsaures Ammoniak.* — Man sättigt wässriges Ammoniak mit wässriger Bromsäure, oder fällt bromsauren Baryt durch kohlensaures Ammoniak und filtrirt. Farblose Nadeln und Körner von sehr stechendem und kühlenden Geschmack. LÖWIG. Verpufft heftig, nicht blofs bei gelindem Erhitzen, sondern selbst bei gewöhnlicher Temperatur in kurzer Zeit, so dass es sich in festem Zustande nicht aufbewahren lässt; die Zersetzungsproducte sind Wasser, Bromdampf, Stickgas und Sauerstoffgas. RAMMELSBERG (*Pogg.* 52, 85).

D. *Dreifach-Bromphosphor-Ammoniak.* — Der Dreifach-Bromphosphor absorbirt das Ammonikgas unter starker Wärmeentwicklung. Verhütet man diese, indem man den Bromphosphor durch eine Kältemischung abkühlt und das Ammoniakgas sehr langsam hinzuleitet, so erhält man ein weifses Pulver, welches, in einem Strom von kohlensaurem Gas geglüht, in 13,24 bis 13,81 Proc. Phosphorstickstoff, in Hydrobromammoniak, Phosphordampf, Ammoniakgas und Wasserstoffgas zerfällt, und welches sich in Wasser zwar langsam, aber vollständig zu phosphorigsaurem und Hydrobrom-Ammoniak auflöst. ($5NH^3, PBr^3 + 3 HO = 2 NH^3, PO^3 + 3 (NH^3,HBr)$. H. Rose (*Pogg.* 28, 549).

			H. Rose.
$5 NH^3$	85	24,17	
P	31,4	8,93	
3 Br	235,2	66,90	66,9
$5 NH^3,PBr^3$	351,6	100,00	

Stickstoff und Chlor.

A, a. *Chlor-Stickstoff?* oder *Chlor-Amid?*

Halogenazot, Chlorure d'azote. — Die Zusammensetzung dieses verpuffenden Oels ist eben so wenig mit Sicherheit ermittelt, wie die des Iodstickstoffs und des Bromstickstoffs; es hat jedenfalls mit diesem eine analoge Zusammensetzung, da es sich mit wässrigem Iodkalium in Iodstickstoff und Chlorkalium und mit Bromkalium in Bromstickstoff und Chlorkalium zersetzt. Auch hier, wie beim Iodstickstoff, bezeichne a die Annahme, der Chlorstickstoff sei NCl^3; b bedeute, er sei NCl und c, er sei NH^2,Cl.

Bildung. 1. Wenn Chlor auf in Wasser gelöstes freies oder an schwache Säuren gebundenes Ammoniak wirkt, so entsteht Salmiak unter Freiwerden sämmtlichen Stickstoffs (s. 833) und höchstens nur vorübergehend Chlorstickstoff; ist dagegen das Ammoniak mit einer stärkern Säure, wie Phosphor-, Schwefel-, Salz-, Salpeter- oder Klee-Säure verbunden, welche das Ammoniak einigermafsen gegen die zersetzende Wirkung des Chlors schützt, so tritt dieses nicht blofs an dessen Wasserstoff, wodurch freie Salzsäure entsteht, sondern ein Theil des Chlors vereinigt sich zugleich mit dem frei gewordenen Stickstoff (oder mit dem Amid), um das verpuffende Oel zu bilden. — Der Salmiak bildet nach der Annahme a: $NH^3, HCl + 6 Cl = 4 HCl + NCl^3$; (*Schema* 38); — nach der Annahme b: $NH^3, HCl + 4 Cl = 4 HCl + NCl$; — nach der Annahme c: $NH^3,HCl + 2 Cl = 2 HCl + NH^2,Cl$. — Die Bildung des Oels erfolgt ohne merkliche Wärmeentwicklung. Dulong. Sie erfolgt schneller bei + 32° und darüber, als bei gewöhnlicher Temperatur, und gar nicht unter 0°; sie wird gehindert, wenn die Lösung des Ammoniaksalzes hydrothioniges Ammoniak enthält, oder wenn ihr Schwefelpulver oder Kohlenpulver beigemengt ist, oder wenn das Chlorgas mit 1/3 Maafs Luft oder kohlensaurem Gas, oder mit 1 Maafs Wasser-

stoffgas gemengt ist. PORRET, WILSON u. KIRK. — 2. Wässrige unterchlorige Säure erzeugt mit den Lösungen der Ammoniaksalze sowohl, als des freien Ammoniaks das verpuffende Oel. BALARD.

Darstellung. 1. Man leitet durch die Lösung eines schicklichen Ammoniaksalzes bei + 8° Chlorgas. DULONG. BERZELIUS füllt eine Glocke mit Salmiaklösung, stülpt sie in eine mit Salmiaklösung gefüllte Schale um, und leitet Chlorgas hinein. — 2. Man füllt eine Flasche von 16 C. Z. Inhalt über warmem Wasser mit Chlorgas und stülpt sie in eine Schale um, welche Salmiaklösung von 32° enthält. PORRET, WILSON u. KIRK. Das Oel sättigt zuerst das Chlorgas mit seinem Dampfe, bildet dann an den Wandungen der Flasche und auf der Lösung eine Haut, und sinkt dann in Tropfen nieder. — SERULLAS stülpt die mit Chlorgas gefüllte Glocke über eine Schale, welche eine lauwarme Lösung von 1 Th. Salmiak in 15 Th. Wasser hält, giefst, im Verhältniss, als die Lösung in der Glocke steigt, von derselben nach, hebt nach dem Verschwinden des Chlors die Glocke behutsam ab, damit das Oel nicht auf die Oberfläche gerathe, und hier eine an der Luft rasch verdunstende Haut bilde, und lässt über das Oel in der schief gehaltenen Schale, so, dass das Oel immer vom Wasser bedeckt bleibt, einen anhaltenden Strom von lauem Wasser fliefsen, bis dieses nicht mehr Silberlösung trübt. — 3. Man hängt ein Stück Salmiak oder schwefelsaures Ammoniak in wassriger unterchloriger Säure auf; unter Entwicklung von wenig Stick- und Chlorgas fallen die Oeltropfen nieder. BALARD.

Die Bereitung und Handhabung dieses Körpers erfordert die gröfste Vorsicht. Die Gläser müssen durch Behandeln mit Kali und Wasser von allem Fett befreit sein; selbst das von den Fingern dem Glase anhaftende könnte die Verpuffung bewirken. Diese erfolgt oft sogar von selbst, ohne dass sich eine Ursache angeben lässt. Jedenfalls sind dicke Handschuhe und eine starke Maske mit dicken Gläsern vor den Augen erforderlich. — Aufbewahrung in zugeschmolzenen Glasröhren, mit etwas wässriger Flüssigkeit bedeckt.

Eigenschaften. Wachsgelbes, dünnes Oel, von 1,653 spec. Gewicht. Gefriert noch nicht bei ungefähr — 40°. H. DAVY. Verdunstet sehr schnell an der Luft. Lässt sich noch unter + 71° destilliren. — Scheint nicht die Elektricität zu leiten. PORRET, WILSON u. KIRK. — Riecht eigenthümlich durchdringend, die Augen schmerzhaft, die Respirationsorgane weniger, als Chlorgas, angreifend.

Berechnung a.			b.			c.		
N	14	11,65	N	14	28,34	NH^2	16	31,13
3 Cl	106,2	88,35	Cl	35,4	71,66	Cl	35,4	68,87
NCl^3	120,2	100,00	NCl	49,4	100,00	AdCl	51,4	100,00

Nach der Annahme von H. DAVY ist es NCl^4, nach der von PORRET, WILSON u. KIRK ist es $NHCl^3$.

Zersetzungen. 1. Mehrere Umstände bringen den Chlorstickstoff zum Verpuffen mit Lichtentwicklung, sehr heftigem Knall und unter Zerschmetterung der Gefäfse. 1½ Gran Oel bewirken einen stärkern Knall, als ein Flintenschuss. — Die das Verpuffen veranlassenden Umstände sind entweder unmittelbare Temperaturerhöhung bis zu wenigstens 93°, z. B. Annäherung eines glühenden

Eisens an seinen Dampf, u. s. w., oder sie bestehen in der Berührung mit einem Körper, der sich mit einem Theil des Chlors unter Wärme-entwicklung vereinigt. Die heftigste Detonation bringt der Phosphor hervor; dessgl. nach SERULLAS Selen oder Arsen als Pulver; etwas weniger heftige das Phosphorcalcium, der in Schwefelkohlenstoff aufgelöste Phosphor, Phosphorwasserstoffgas, welches dabei verschwindet, Wasserstoffschwefel, Salpetergas, concentrirtes wässriges Ammoniak, Manganseife, Bleipflaster, Kupferseife, Quecksilberoxydul- und Oxyd-Seife, Silberseife, Steinöl, Bernsteinöl, Terpenthinöl, Pomeranzenöl, phosphorhaltender Campher, Palmenöl, Fischthran, Baumöl, campherhaltiges Baumöl, Leinöl, Ambra, Myrrhe, Federharz. — Kalihydrat bringt bei Gegenwart von Wasser ebenfalls die Verpuffung zuwege durch die sich bei seinem Auflösen entwickelnde Wärme. PORRET, WILSON u. KIRK. Auch Cyankalium, fest, oder in concentrirter Lösung, bewirkt Verpuffung. MILLON.

2. Eine allmälige Zersetzung, meist von Stickgas-, bisweilen auch von Chlorgas-Entwicklung in Gestalt von Aufbrausen begleitet, bewirken folgende Stoffe:

Unter kaltem Wasser verschwindet der Chlorstickstoff in 24 Stunden, unter Entwicklung von Stick- und Chlor-Gas und Bildung von Salz- und Salpeter-Säure. H. DAVY, SERULLAS.

Hydrothionwasser scheidet unter schwacher Stickgasentwicklung Schwefelmilch ab, und gibt eine Lösung von Salmiak mit, weil Stickgas frei wurde, schwach vorherrschender Salzsäure. SERULLAS. [Dieser fast neutrale Zustand ist blofs bei der Annahme b oder c erklärbar; bei der Annahme a müssten 3 At. Salzsäure auf 1 Ammoniak entstehen.]

Concentrirte Salzsäure erzeugt mit dem Oel allmälig salzsaures Ammoniak, unter Entwicklung von mehr Chlorgas, als das Oel wiegt; 1 Gran engl. entwickelt höchstens 3,9 C.Zoll Chlorgas; ein Theil Chlor bleibt in der Salzsäure gelöst. H. DAVY. [Also reciproke Affinität, sofern Chlor mit Salmiak Salzsäure und das verpuffende Oel liefert, und dieses durch concentrirte Salzsäure wieder in Salmiak und Chlor zerfällt.] Nach a: $NCl^3 + 4HCl = NH^4Cl + 6Cl$; = nach b: $NCl + 4HCl = NH^4Cl + 4Cl$; — nach c: $NH^2Cl + 2HCl = NH^4Cl + 2Cl$.

Unter verdünnter Schwefelsäure verschwindet das Oel unter Entwicklung von Stickgas und Sauerstoffgas, unter concentrirter Salpetersäure unter Entwicklung von Stickgas. H. DAVY.

Verdünntes Ammoniak entwickelt damit Stickgas und bildet Salpetersäure. H. DAVY.

Verdünntes Kali bildet unter Entwicklung von Stickgas salzsaures und salpetersaures Kali. Auch Blei-, Kobalt-, Kupfer- oder Silber-Oxyd bilden unter Entwicklung von Stickgas salzsaures und salpetersaures Salz. SERULLAS.

Kupfer oder Quecksilber, mit dem Oel unter Wasser in Berührung, bilden unter Stickgas-Entwicklung Halb- und Einfach-Chlormetall. DULONG, H. DAVY. Lässt man in eine mit Quecksilber gefüllte Röhre Chlorstickstoff aufsteigen, so bewirken 2 Gran desselben eine Explosion; kleinere Mengen zersetzen sich ruhig in ein Gemenge von Halb- und Einfach-Chlor-Quecksilber und in Stickgas, welches 9 Proc. des Chlorstickstoffs beträgt. H. DAVY.

Eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd entwickelt auf 1 Maafs Stickgas bisweilen nahe an 2 Maafs Chlorgas, unter gleichzeitiger Fällung von Chlorsilber und Bildung von Salpetersäure. SERULLAS.

Arsenige Säure erzeugt schnell Ammoniak unter Verflüchtigung eines Theils des Oels. SERULLAS. — Aus Arsenwasserstoffgas fällt das Oel das Arsen. PORRET etc.

Wässriges Einfach-Schwefelkalium gibt ein aufschwimmendes grüngelbes Pulver. — Wässriges Brom- oder Iod-Kalium zersetzt das Chloramid in Brom- oder Iod-Amid und in Chlorkalium. MILLON.

Eine mäfsig concentrirte Lösung von Cyankalium gibt mit dem Chloramid Chlorkalium und weifse Nebel, vielleicht von Cyan-Amid; eine verdünnte Lösung entwickelt blofs Stickgas. — Schwefelcyankalium, fest oder gelöst, bildet eine butterartige pomeranzengelbe Masse, in überschüssigem Schwefelcyankalium löslich. MILLON.

Aufserdem veranlassen allmälige Zersetzung des Chlorstickstoffs unter schwachem Aufbrausen: Kalk, kohlensaurer Kalk, Mennige, Baryt-, Strontian-, Kalk- und Bittererde-Seife, Fichtenharz und Ochsengallenharz; — unter starkem Aufbrausen: Kali-, Alaunerde-, Zinn- und Kobalt-Seife, und die Lösungen von Phosphor in Aether und von Fichtenharz oder Gummilack in Weingeist. PORRET, WILSON u. KIRK.

Ohne zersetzende Wirkung auf den Chlorstickstoff zeigen sich: Schwefel, Schwefelkohlenstoff, verdünnte Phosphorsäure, Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure, Einfach-Cyaneisenkalium, Zinn, Zink, Grauspiefsglanzerz, Zinnober, Kohle, Gagat, Schellack, Weihrauch, Scammonium, Leberaloe, Ammoniakharz, Wachs, Wallrath, Fettwachs, Butter, Schweinefett, Weingeist, Schwefeläther, Salpeternaphtha, Zucker, Manna, Gummi, Stärke, Indigo, Kinogummi, Katechu, trocknes Eiweifs und Benzoesäure. — Auch lässt sich der Chlorstickstoff, wie es scheint, ohne Zersetzung, in Sauerstoff-, Wasserstoff-, ölerzeugendem und Stick-Gas, und in atmosphärischer Luft verdampfen. PORRET, WILSON u. KIRK.

Verbindungen. a. Schwefel, allmälig zugefügt, löst sich ruhig im Oele auf. SERULLAS. Nach DULONG wirkt der Schwefel zersetzend, und bildet eine Verbindung, die sich in Wasser rasch zu Salz- und Schwefel-Säure löst.

b. Mit Schwefelkohlenstoff bildet der Chlorstickstoff ein gelbes Gemisch, welches mit Phosphor oder fettem Oel nicht verpufft, aber einen Ueberschuss desselben ruhig entzündet. PORRET etc. Das Gemisch von Chlorstickstoff und Schwefelkohlenstoff zersetzt sich unter Wasser langsam in Stickgas, Ammoniak, Salzsäure und Schwefelsäure; zum Gemisch gefügter Phosphor macht heftiges Aufkochen. SERULLAS.

c. Das Oel löst sich in Dreifach-Chlorphosphor und in Chlorschwefel. H. DAVY.

d. Mit mehreren organischen Stoffen, jedoch mit den meisten unter Aufbrausen und also wenigstens theilweiser Zersetzung. So mit Asphalt, Elaterit, Kopal, Mastix, Guajak, Euphorbium, stinkendem Asand, Campher, Schwefelcampher, Muskatöl, Talg- und Oel-Säure, mit Baumöl, Palmenöl und Terpenthinöl, durch die man Chlorgas streichen liefs, und mit Baumöl, welches über Sublimat gekocht worden ist. PORRET, WILSON u. KIRK.

b. *Chlor-Phosphor-Stickstoff.* $N^2P^3Cl^5$.

Entsteht beim Einwirken von Fünffach-Chlorphosphor auf Ammoniak oder Salmiak. — 1. Man sättigt den Fünffach-Chlorphosphor mit nicht getrocknetem Ammoniakgas, destillirt die erhaltene weifse Masse mit Wasser, sammelt die im Wasser der Vorlage verdichteten Krystalle auf einem Filter, wäscht und trocknet sie und reinigt sie durch Auflösen in warmem Aether und Krystallisiren. — 2. Man bringt in das verschlossene Ende einer 3 Fufs langen Glasröhre Fünffach-Chlorphosphor, schiebt in einer kleinen Entfernung

von derselben lange Salmiakstücke hinein, so dass sie die halbe Röhre füllen, legt die Röhre horizontal in den langen Ofen, der zu Elementar-Analysen dient, erhitzt zuerst den Salmiak bis zum anfangenden Verdampfen, dann gelinde den Chlorphosphor, so dass seine Dämpfe langsam über den Salmiak streichen und vollständig zersetzt werden. Unter Entwicklung von viel salzsaurem Gas füllt sich der kalt gelassene Theil der Röhre mit Krystallen des Chlorphosphorstickstoffs. Dieser Theil der Röhre wird abgeschnitten, und durch Abspülen mit Wasser vom Salmiak befreit. Hierauf wieder Reinigung mit Aether.

Grofse, wasserhelle, regelmäfsig 6seitige Säulen, spröde, leicht zu pulvern, gleich Fett nicht von Wasser benetzbar; unter 100° zu wasserheller Flüssigkeit schmelzend, bei höherer Temperatur kochend und sich unzersetzt sublimirend; beim schwachen Erwärmen von eigenthümlichem, nicht scharfen Geruche.

	Berechnung.		Wöhler u. Liebig.
2 N	28	9,36	10,3
3 P	94,2	31,49	31,4
5 Cl	177	59,15	58,3
$N^2P^3Cl^5$	299,2	100,00	100,0

Die Verbindung liefert beim Glühen mit Kupferoxyd in einer Röhre Stickgas und Untersalpetersäure. Ihre Dämpfe, über glühendes Eisen geleitet, geben Stickgas, frei von Wasserstoffgas, und eine krystallische Masse, aus der Wasser Chloreisen zieht, schwarzes pulvriges Phosphoreisen lassend. — Weingeist und Aether lösen die Verbindung leicht. — Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure und Kalilauge wirken weder zersetzend noch lösend; beim Erhitzen schwimmt die Verbindung in Oeltropfen auf ihnen und sublimirt sich. Wöhler u. Liebig (*Ann. Pharm.* 11, 146).

c. *Chlor-Schwefel-Stickstoff.* NS^3, SCl.

Chlorosulfure sulfazotique. — 1. Die Verbindung von 1 At. Chlorschwefel mit 1 At. Ammoniak (s. 894), in einer Glasröhre einige Stunden lang bis auf 100° erwärmt, verwandelt sich in ein (nicht weiter geschiedenes) gelbes Gemenge von Salmiak und Chlorschwefelstickstoff ($4(NH^3,SCl) = 3(NH^3,HCl) + NS^4Cl$).

Dieses Gemenge hat einen besondern Geruch. Es zerfällt beim stärkern Erhitzen, aufserdem, dass es Salmiak liefert, in Stickgas, Chlorschwefel und Schwefel ($NS^4Cl = N + S^2Cl + 2S$).

Es löst sich völlig in Wasser; die eigenthümlich riechende, anfangs gelbe Lösung trübt sich, und setzt langsam ein braunes Pulver ab. Die jetzt farblose Flüssigkeit hält Ammoniak, Salzsäure, unterschweflige Säure, Schwefelsäure und eine Spur Hydrothion; so lange die Flüssigkeit

noch gelb ist, hält sie keine Schwefelsäure. Lässt man die kleine Menge von niederfallendem braunen Pulver, Schwefel und Schwefelstickstoff aufser Acht, so ist die Zersetzung folgende: $NS^4Cl + 4HO = NH^3, HCl + 2S^2O^2$. Soubeiran.

Das braune Pulver mit Wasser gewaschen, bis dieses kein Chlor mehr entzieht, hierauf mit kaltem Weingeist und zuletzt mit kochendem Aether, welche Schwefelstickstoff mit wenig Schwefel und Spuren von Chlor entziehen, und hierauf im Vacuum getrocknet, verhält sich, wie folgt: Beim Erhitzen entwickelt es Ammoniak- und Stick-Gas zu gleichen Maafsen und lässt viel Schwefel. In Wasser löst es sich langsam zu unterschwefligsaurem Ammoniak und wenig Salmiak, unter Absatz von Schwefel. In Weingeist und Aether löst sich nicht; ist aber dem Weingeist ein Stück Kalihydrat zugefügt, so gibt es mit ihm eine schön amethystrothe Lösung, die sich unter Bildung von unterschwefligsaurem Kali entfärbt. Schwefelnatrium statt Kalihydrat gibt dieselbe Färbung, nur viel blasser. Zufolge der Analyse hält dieses braune Pulver ungefähr 7 At. Schwefel, 3 Stickstoff und 3 Wasserstoff mit einer Spur Chlor. Soubeiran. — Nach Bineau (*Ann. Chim. Phys.* 70, 268) entsteht dasselbe braune Pulver, jedoch mit viel Schwefel gemengt, beim Uebergiefsen der Verbindung des Einfach-Chlorschwefels mit 2 At. Ammoniak mit Wasser. Es löst sich in Schwefelkohlenstoff viel reichlicher als der Schwefel, und krystallisirt daraus beim freiwilligen Verdunsten in glänzenden braunrothen Krystallen. Es hält nach ihm 1 At. Stickstoff und 1 Wasserstoff, wie es scheint, auf 2 At. Schwefel.

2. Leitet man durch eine erhitzte Lösung von Schwefelstickstoff in Einfach-Chlorschwefel trocknes kohlensaures Gas, so sublimirt sich zuletzt etwas Chlorschwefelstickstoff in gelben Krystallen. Dieser Körper ist dadurch ausgezeichnet, dass er mit Ammoniak blau wird. Soubeiran (*Ann. Chim. Phys.* 67, 87 u. 101; auch *J. Pharm.* 24, 64 u. 75).

B. *Wässrige Salpetersalzsäure.*

Königswasser, Goldscheidewasser, Acide nitromuriatique, Aqua Regis.

Bildung und *Darstellung.* Durch Vermischen wässriger Salpetersäure mit wässriger Salzsäure; beim Auflösen eines salpetersauren Salzes in wässriger Salzsäure; beim Auflösen eines salzsauren Salzes, oder eines Chlormetalls in wässriger Salpetersäure. In allen diesen Fällen, besonders schnell in der Wärme, färbt sich die Flüssigkeit allmälig gelb, weil sich durch Oxydation des Wasserstoffs in der Salzsäure (*Schema* 67) oder des Metalls im Chlormetall Chlor und Untersalpetersäure bilden. Die Zersetzung und die Abscheidung des Chlors erfolgt nur so lange, bis die Flüssigkeit mit demselben gesättigt ist, sie geht aber fort, wenn das freigewordene Chlor bei offnem Gefäfse immer wieder entweichen kann, bis endlich entweder alle Salpetersäure, oder der ganze Gehalt an Salzsäure oder Chlormetall zersetzt ist. Berzelius. Hat man die Flüssigkeit so lange erhitzt, dass sie kein Chlor mehr entwickelt, so vermag sie auch kein Gold mehr zu lösen. H. Davy (*Quart. J. of Sc.* 1, 67; auch *Gilb.* 57, 296). — Salzsaures Gas verdichtet sich nicht mit Untersalpetersäure-Dampf; wässrige Salzsäure ist zwar mit Untersalpetersäure

mischbar, dieses Gemisch löst jedoch das Gold nicht auf. H. Davy. — Gewöhnlich nimmt man 1 Th. Salpetersäure auf 2 bis 3 Salzsäure. — Gelbe, rauchende, sehr ätzende Flüssigkeit. — Dient zum Auflösen solcher Metalle in Salzsäure, welche geringe Affinitat gegen den Sauerstoff haben. — Bei der Auflösung von Metallen in Salpeter-Salzsäure geht die Salpetersäure gröfstentheils in Stickoxydgas über. Bei der Annahme, das Metall, z. B. Kupfer, löse sich als Chlormetall, hat man: $3Cu + NO^5 + 3HCl = 3CuCl + 3HO + NO^2$; bei der Annahme, es löse sich als salzsaures Metalloxyd: $3Cu + NO^5 + 3HCl = 3(CuO, HCl) + NO^2$.

Ein Gemisch von hinreichend verdünnter Salzsäure und von Salpetersäure, welche ganz frei von Untersalpetersäure ist, zersetzt sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht in Chlor und Untersalpetersäure, und greift daher mehrere Metalle, wie Arsen, Antimon, Platin, nicht an. — Die Wirkung erfolgt jedoch, wenn man das Gemisch erwärmt, oder mit einer Spur von salpetrigsaurem Kali versetzt. Es ist also Gegenwart von salpetriger Säure, sei sie durch die beim Erwärmen des Gemisches erfolgende Zersetzung der beiden Säuren hervorgebracht, oder von aufsen hinzugefügt, zur Einleitung der Auflösung erforderlich. Zusatz von Chlor leitet die Wirkung auf das Metall nicht ein. Millon. vgl. (S. 810—811).

C. a. *Salzsaures Ammoniak.*

Chlorammonium, Salmiak, Muriate d'ammoniaque, Hydrochlorate d'ammoniaque, Chlorure d'ammonium, Chlorure ammonique, Sal ammoniacum. — Findet sich bei Vulkanen, am brennenden Berge von Duttweiler, Glaser (*Kastn. Arch.* 14, 69), und in sehr kleinen Mengen im Seewasser und einigen Mineralwassern.

Gleiche Maafse salzsaures und Ammoniak-Gas verdichten sich unter Wärmeentwicklung rasch zu Salmiak.

Darstellung. 1. *Aegyptische Salmiakbereitung.* In Aegypten sublimirt man Salmiak aus dem beim Verbrennen des Kameelmistes erhaltenen Rufse. vgl. (*Taschenb.* 1780, 53). — 2. *Lüttichsche Salmiakbereitung.* Man verbrennt in eigenen Oefen ein Gemenge aus Steinkohle, Kochsalz, thierischen Theilen und Thon, und sublimirt den dabei erzeugten Rufs. — 3. *Europäische Salmiakbereitung.* Das durch trockne Destillation fester thierischer Substanzen, oder durch Destillation verfaulten Harns erhaltene unreine kohlensaure Ammoniak wird entweder gleich durch Salzsäure oder salzsauren Kalk, salzsaure Bittererde oder Alaunerde in salzsaures Ammoniak verwandelt, oder es wird zuerst durch Schwefelsäure, Eisenvitriol oder Gyps in schwefelsaures Ammoniak, und dieses durch Kochsalz in salzsaures Ammoniak umgeändert. — Das Salz wird meistens durch Sublimation abgetrennt, und stellt sich dann in oft noch grau- oder braun-gefärbten Kuchen von fasrigem Gefüge dar, welche durch Sublimation im Kleinen, oder durch Auflösen in Wasser, Filtriren und Krystallisiren gereinigt werden, wo das Salz in feinen Krystallen, *Salmiakblumen, gereinigter Salmiak,* erscheint.

Eigenschaften. Regelmäfsige Oktaeder, Würfel, Trapezoeder (*Fig.* 1, 2, 11) und federähnliche Krystalle. vgl. Marx

(*Schw.* 54, 299). Spec. Gew. 1,450 Wattson, 1,50 Kopp, 1,528 Mohs. Zähe, schwierig zu pulvern. Verdampft nicht bei gewöhnlicher Temperatur, Faraday, aber ein wenig beim Kochen seiner wässrigen Lösung, Soubeiran (*J. Pharm.* 12, 242); verdampft im Feuer unzersetzt, ohne zu schmelzen; spec. Gew. des Dampfs (S. 249). Luftbeständig. Schmeckt scharf salzig; neutral.

	Berechnung.		Kirwan.	Bucholz.	Berzelius.
NH^3	17	31,8	25	31	31,95
HCl	36,4	68,2	75	69	68,05
NH^3,HCl	53,4	100,0	100	100	100,00

	Mfs.	Sp. Gew.
Ammoniakg.	½	0,29465
Salzs. Gas	½	0,63090
Dampf	1	0,92555

Kalium, mit Salmiak erhitzt, bildet Chlorkalium, unter Entwicklung von 2 Maafsen Ammoniakgas auf 1 Maafs Wasserstoffgas. H. Davy. Aehnlich verhalten sich Eisen und andere Metalle, die jedoch weniger rasch einwirken. Die daraus entstehenden Chlormetalle vereinigen sich oft mit dem abgeschiedenen Ammoniak, oder mit unzersetztem Salmiak. — Mit chlorsaurem Kali zersetzt sich der Salmiak unter dem Siedpunct des Vitriolöls, ein stark nach Chlor riechendes Gas entwickelnd. Soubeiran. Die Zersetzung des Salmiaks durch Chlorphosphor (S. 848). Der Salmiak verliert an der Luft Ammoniak, und wird Lackmus-röthend; bis zur anfangenden Sublimation erhitzt, zeigt er sich, nach dem Abkühlen in kaltem Wasser gelöst, wieder neutral; aber bei der Lösung in heifsem Wasser verliert er wieder Ammoniak und reagirt sauer. Emmet. Mit dieser leichten Verflüchtigung von Ammoniak hängt zum Theil das Vermögen der wässrigen Lösung von Salmiak (und andern Ammoniaksalzen) zusammen, in Wasser unlösliche kohlensaure und andere Salze zu lösen. — 1 Th. Salmiak löst sich bei 18,75° (unter starker Erkältung) in 2,7 Th. Wasser zu einer Flüssigkeit von 1,08 spec. Gew., Karsten; aus der gesättigten Lösung fällt concentrirte Salzsäure einen Theil des Salmiaks krystallisch. A. Vogel (*J. pr. Chem.* 2, 199). In kochendem Wasser löst sich der Salmiak ungefähr zu gleichen Theilen, in Weingeist sehr wenig.

Trocknes Salmiakpulver, in einem mit Eis umgebenen Gefäfse, verschluckt sehr reichlich und ohne alle Gasentwicklung die Dämpfe der wasserfreien Schwefelsäure, und verwandelt sich in eine durchscheinende, anfangs biegsame, später harte Masse. Diese entwickelt beim Erhitzen zuerst salzsaures Gas, dann die Zersetzungsproducte des schwefelsauren Ammoniaks. Wenige Tropfen Wasser verwandeln sie unter heftiger Entwicklung von salzsaurem Gas in gewöhnliches schwefelsaures Ammoniak; eben so wirkt das Aussetzen an feuchte Luft. Die Verbindung lässt sich nicht aus trocken schwefelsaurem Ammon und salzsaurem Gas darstellen. H. Rose (*Pogg.* 38, 118). vgl. Berzelius (*Jahresbericht* 17, 139), Kane (*Ann. Chim. Phys.* 72, 139). So gut salpeter-

saures Kali in der Kälte wasserfreie Schwefelsäure bindet, ohne seine Säure zu entwickeln, kann es auch salzsaures Ammoniak thun.

b. *Unterchlorigsaures Ammoniak.*

Ein Gemisch von sehr verdünnter unterchloriger Säure und Ammoniak entfärbt, auch bei Ueberschuss von Ammoniak, schwefelsaure Indiglösung, und entwickelt fortwährend, bis zur völligen Zersetzung, Blasen von Stickgas. Balard. — Fällt man mit Vorsicht bereiteten wässrigen Chlorkalk mit einer zur Fällung nicht ganz genügenden Menge eines Gemisches von anderthalb-kohlensaurem und so viel ätzendem Ammoniak, dass kein Aufbrausen erfolgt (oder von phosphorsaurem oder kleesaurem Ammoniak), so erhält man durch Decanthiren vom kohlensauren Kalk eine ähnliche Flüssigkeit. Sie entwickelt Blasen von Stickgas, beim Erwärmen unter lebhaftem Aufbrausen, wobei sie sauer wird. Auch beim Verdunsten im Vacuum wird das Salz zerstört, so dass blofs Salmiak bleibt. Soubeiran (*Ann. Chim. Phys.* 48, 141).

c. *Unterchlorsaures Ammoniak?*

Wässriges Ammoniak absorbirt das Chloroxydgas. Die gelbe Flüssigkeit entwickelt fortwährend Stickgas und lässt dann beim Abdampfen chlorsaures Ammoniak. Soubeiran (*Ann. Chim. Phys.* 48, 140).

d. *Chlorsaures Ammoniak.*

1. Man mischt wässrige Chlorsäure mit ätzendem oder kohlensaurem Ammoniak. Gay-Lussac. — 2. Man fällt chlorsauren Baryt, Strontian oder Kalk durch kohlensaures Ammoniak. Chenevix. — 3. Man fügt zu in Wasser gelöstem Fluor-Silicium-Ammonium feingeriebenes chlorsaures Kali so lange in kleinen Antheilen, als sich noch Fluor-Silicium-Kalium bildet, und filtrirt. Berzelius. — Krystallisirt in feinen Nadeln; schmeckt sehr stechend. Scheint sich nach Vauquelin noch unter dem Siedpuncte des Wassers zu verflüchtigen. — Verpufft auf einer heifsen Unterlage mit rother Flamme, wie der flammende Salpeter; zersetzt man das Salz durch gelinde Wärme, so erhält man Chlorgas, Stickgas und wenig Sauerstoffgas oder vielleicht Stickoxydulgas, und es bleibt wenig salzsaures Ammoniak mit Säureüberschuss. Vauquelin. Bisweilen verpuffen die Krystalle von selbst beim Aufbewahren. Mitscherlich (*Pogg.* 52, 85). — Sehr auflöslich in Wasser und Weingeist. Chenevix.

e. *Ueberchlorsaures Ammoniak.*

Wasserhelle Säulen des 2 u. 2gliedrigen Systems. *Fig.* 53; die Säule wird hier von oben gesehen. u : u = 103° 12′; y : y = 102° 5′. Mitscherlich (*Pogg.* 25, 300). — Löst sich in 5 Th. kaltem Wasser; die Auflösung ist neutral, verliert aber beim Abdampfen Ammoniak und wird sauer; concentrirte Ueberchlorsäure fällt aus der Lösung, durch Entziehung von Was-

ser, das neutrale Salz. Es löst sich ein wenig in Weingeist. SERULLAS (*Ann. Chim. Phys.* 46, 304).

f. *Phosgen-Ammoniak.*

1 Maafs Phosgengas verdichtet sich unter starker Wärmeentwicklung mit 4 Maafsen Ammoniakgas zu einem weifsen, geruchlosen Körper, sublimirbar, von salzig stechendem Geschmack, die Pflanzenfarben nicht ändernd. J. DAVY.

Berechnung.				Maafs.
$2NH^3$	34	40,77	Ammoniakgas	4
COCl	49,4	59,23	Phosgengas	1
$2NH^3$, COCl	83,4	100,00		

Wässrige Phosphor-, Schwefel- und Salpeter-Säure entwickeln aus ihm 2 Maafse salzsaures auf 1 Maafs kohlensaures Gas. Auch wässrige Salzsäure zersetzt diesen Körper. Essigsäure löst ihn ohne Aufbrausen auf. Lässt sich in kohlensaurem, schwefligsaurem und salzsaurem Gase ohne Zersetzung sublimiren. — An der Luft zerfliefst es. JOHN DAVY. Löst sich in Weingeist, nicht in Aether. REGNAULT.

Wird von REGNAULT (*Ann. Chim. Phys.* 69, 180; auch *J. pr. Chem.* 18, 101) betrachtet als ein Gemeng von Salmiak und einem *Carbamid*, welches 1 At. Kohlenoxyd auf 1 Amid enthalte = $NH^4Cl + NH^2, CO$. Diese Ansicht ist noch nicht durch eine Trennung des Salmiaks vom Carbamid erwiesen, sondern stützt sich darauf, dass die wässrige Auflösung des Phosgenammoniaks zwar mit stärkerer Salpeter-, Salz- und Schwefel-Säure kohlensaures Gas entwickelt, aber nicht mit verdünnter, so wie auch nicht mit Essig- oder Klee-Säure; auch fällt die wässrige Lösung, mit Ammoniak übersättigt, nicht den salzsauren Baryt. Also hält die wässrige Lösung noch nicht das kohlensaure Ammoniak gebildet, sondern vielleicht Kohlenoxyd-Amid.

g. *Chlorboron-Ammoniak.*

1 Maafs Chlorborongas verdichtet 1½ M. Ammoniakgas, und bildet damit eine weifse Materie, die etwas minder flüchtig ist, als Salmiak, und sich unzersetzt sublimirt. Zersetzt sich mit Wasser in salzsaures und boraxsaures Ammoniak. BERZELIUS.

h. *Dreifach-Chlorphosphor-Ammoniak.* $5NH^3, PCl^3$.

Dreifach-Chlorphosphor absorbirt das Ammoniakgas sehr rasch unter Bildung weifser Nebel und starker Wärmeentwicklung. — Man sättigt Dreifach-Chlorphosphor, der durch wiederholte Rectification vom überschüssigen Phosphor befreit wurde, während er mit einer Kältemischung umgeben ist, mit Ammoniakgas, welches man nur sehr langsam hinzutreten lässt, so dass keine Erhitzung erfolgt. H. ROSE. — Die erhaltene Verbindung muss weifs sein und sich zwar langsam, aber völlig in Wasser auflösen; trat bei der Absorption Erhitzung ein, so hält sie bräunliche Stellen und ist zum Theil in Salmiak, Phosphor und

Phosphorstickstoff zersetzt, welche letztere bei der Auflösung in bräunlichen Flocken zurückbleiben. H. ROSE. — Auch die bei Vermeidung aller Erhitzung erhaltene Verbindung tritt an kaltes Wasser oder Weingeist viel Salmiak ab, es scheint also schon in der Kälte eine theilweise Zersetzung zu erfolgen. WÖHLER u. LIEBIG.

Weifses, herbes Pulver. H. ROSE.

	Berechnung.		H. ROSE.	PERSOZ.
$5NH^3$	85	38,18		32,98
P	31,4	14,11		} 67,02
3Cl	106,2	47,71	47,31	
$5NH^3,PCl^3$	222,6	100,00		100,00

PERSOZ (*Ann. Chim. Phys.* 44, 321) nimmt in der Verbindung 4 At. Ammoniak auf 1 Chlorphosphor an.

Das Dreifach-Chlorphosphor-Ammoniak zersetzt sich, in einem Strom von kohlensaurem Gas bis zum Glühen erhitzt, in Wasserstoffgas, Ammoniakgas, Phosphordampf und zurückbleibenden Phosphorstickstoff. — 5 At. Chlorphosphor-Ammoniak halten 25 N, 75 H, 5 P, 15 Cl; es entstehen $15(NH^3, HCl)$, $2NH^3$, $4PN^2$ und es werden 9 H und 1 P frei; also gehen $^4/_5$ des Phosphors in Phosphorstickstoff über; auch liefern zufolge des Versuchs 100 Th. Chlorphosphor-Ammoniak 21,27 Th. Phosphorstickstoff, worin 11,18 Th. Phosphor. Beim Erhitzen an der Luft entstehen dieselben Producte, aber der zurückbleibende Phosphorstickstoff ist von beigemengtem Phosphor braunroth (bei jedesmaligem Erhitzen weifs werdend), und hält oft noch etwas Chlor. H. ROSE. — Die Menge des sich beim Glühen der Verbindung in kohlensaurem Gas entwickelnden Wasserstoffgases beträgt so wenig, dass dieses vielleicht nur zufällig auftritt, von angezogener Feuchtigkeit herrührend; die Zersetzung ist daher vielleicht folgende: $2(5NH^3, PCl^3) = 6(NH^3, HCl) + 2NH^3 + N^2P + P$. WÖHLER u. LIEBIG (*Ann. Pharm.* 11, 139). — In schmelzendes Kalihydrat getragen, zersetzt es sich heftig, unter Feuerentwicklung und Freiwerden von Ammoniak, und lässt eine geschmolzene, in Wasser völlig lösliche Masse. Mit kohlensaurem Kali (oder Natron) geschmolzen, gibt es unter Ammoniakentwicklung eine aus Chlorkalium und phosphorsaurem Kali bestehende Masse. Mit der wässrigen Lösung des reinen oder kohlensauren Kali's längere Zeit gekocht, liefert es unter Ammoniakentwicklung eine Lösung von Chlorkalium und phosphorigsaurem Kali. H. ROSE. — Erwärmte Salpetersaure löst es langsam, aber völlig, unter Entwicklung von Stickoxydgas; die Lösung hält Salzsäure und Phosphorsäure. Erwärmte Schwefelsäure löst es unter Entwicklung von Salzsäure. Salzsäure gibt damit eine Lösung, welche phosphorige Säure hält. H. ROSE. Das Chlorphosphor-Ammoniak, mit concentrirter Salzsäure schwach befeuchtet, erhitzt sich heftig, und löst sich dann leicht in kaltem Wasser, wie wenn die Salzsäure das Ammoniak wieder entzöge, worauf sich der Chlorphosphor mit dem Wasser unter Wärmeentwicklung zersetzt. WÖHLER u. LIEBIG. — Es löst sich langsam, aber vollständig, in Wasser; in der neutralen Lösung liefse sich salzsaures und phosphorigsaures Ammoniak annehmen ($5NH^3, PCl^3 + 3HO = 3(NH^3,$

$HCl + 2NH^3, PO^5$), aber Platinlösung fällt aus ihr nur einen Theil des Ammoniaks, sie scheint also eine eigenthümliche Ammoniakverbindung zu enthalten. H. Rose. — Wässriges Ammoniak ist ohne zersetzende oder lösende Wirkung.

i. *Fünffach-Chlorphosphor-Ammoniak.*

Ob sich Fünffach-Chlorphosphor mit Ammoniak ohne Zersetzung vereinigen lasse, ist noch zweifelhaft.

H. Davy stellte die Verbindung zuerst dar, indem er den Chlorphosphor in Ammoniakgas *erhitzte*, welches unter Wärmeentwicklung verschluckt wurde. So erhielt er ein weifses, geruch- und geschmackloses Pulver, welches, so lange es keine Feuchtigkeit absorbirt hatte, bei abgehaltener Luft selbst in der Weifsglühhitze feuerbeständig war. [Dies war ohne Zweifel Phosphorstickstoff, nach der Verjagung des Salmiaks u. s. w. zurückbleibend.] — In die Flamme gehalten, zeigte es schwache Spuren von Entzündung mit gelber Färbung der Flamme und liefs Phosphorsäure. Mit Kalihydrat geschmolzen, entwickelte es unter schwachem Brennen Ammoniakgas und liefs phosphorsaures Kali nebst Chlorkalium. Durch kochendes Wasser, durch Schwefel-, Salz- oder Salpeter-Säure und durch wässriges Kali wurde es nicht verändert.

Grouvelle (*Ann. Chim. Phys.* 17, 37; auch *Schw.* 33, 432) erhielt eine Verbindung, welche durch wässriges Kali sogleich unter Ammoniakentwicklung zersetzt wurde, und welche sich in Wasser allmälig zu neutralem phosphorsauren und salzsauren Ammoniak löste, also 1 At. Fünffach-Chlorphosphor auf 7 At. Ammoniak enthalten musste.

Nach H. Rose (*Pogg.* 24, 311) absorbirt der Fünffach-Chlorphosphor das trockne Ammoniakgas sehr schnell. Die erhaltene weifse Masse hält 59,34 Proc. Chlor, also wohl auf 1 At. Chlorphosphor 5 At. Ammoniak. Die Verbindung, bei abgehaltener Luft erhitzt, gibt dieselben Zersetzungsproducte, wie das Dreifach-Chlorphosphor-Ammoniak. Sie liefert, in geschmolzenes Kalihydrat getragen, unter Feuer- und Ammoniak-Entwicklung, Chlorkalium und phosphorsaures Kali. Sie löst sich bei längerer Digestion in wässrigem Ammoniak, kohlensaurem Kali, Salpetersäure oder Schwefelsäure, in letzterer unter Entwicklung von Salzsäure; in Wasser löst sie sich unvollständig.

Spätere Versuche machten H. Rose (*Pogg.* 52, 61) die Existenz einer solchen Verbindung zweifelhaft. Kühlt man den Fünffach-Chlorphosphor durch eine Kältemischung stark ab, und lässt das Ammoniak sehr langsam hinzutreten, so wird es fast gar nicht absorbirt. Kühlt man weniger gut ab, so erfolgt bei der Absorption starke Erhitzung, und aus der so mit Ammoniak gesättigten Masse zieht Wasser Salmiak aus, frei von Phosphorsäure, und lässt Phosphorstickstoff zurück.

Auch Wöhler u. Liebig (*Ann. Pharm.* 11, 139) fanden, dass wenn man Fünffach-Chlorphosphor bei guter Abkühlung mit Ammoniak sättigt, kaltes Wasser aus der gebildeten weifsen Masse viel Salmiak, frei von Phosphorsäure, auszieht. Aber auch nach wochenlangem Auswaschen hält das Waschwasser immer noch Salmiak, welcher vom Phosphorstickstoff hartnäckig zurückgehalten zu werden scheint, jedoch durch Auskochen mit Kali, dann mit verdünnter Schwefel- oder Salpeter-Säure schneller beseitigt wird. Aufser Salmiak und Phosphorstickstoff erhielten sie bei der Einwirkung des Wassers zugleich Chlorphosphorstickstoff (S. 884).

k. *Halb-Chlorschwefel-Ammoniak.* $2NH^3, S^2Cl$.

Chlorosulfite d'ammoniaque. — Man lässt den Dampf des Halb-Chlorschwefels mit Ammoniakgas in einer Glaskugel zusammentreten. — Die Verbindung hält sich an

der Luft längere Zeit unzersetzt. — Sie löst sich in absolutem Weingeist; Wasser fällt aus der Lösung Schwefel unter Bildung von salzsaurem und unterschwefligsaurem Ammoniak. ($2NH^3 + S^2Cl + HO = NH^3,HCl + NH^3,SO + S$). MARTENS.

1. *Einfach-Chlorschwefel-Ammoniak.*

Die Verbindung des Chlorschwefels mit Ammoniak erfolgt unter heftiger Wärmeentwicklung, wodurch sie wieder in Salmiak, Stickgas und Schwefel zersetzt werden kann.

a. Mit 2 At. Ammoniak. — *Chlorure de Soufre bi-ammoniacal.*

Darstellung. 1. Man entwickelt in einem Kolben aus Kalk und Salmiak Ammoniakgas, leitet es erst durch etwas Wasser in einer Woulfeschen Flasche, um den Gang der Entwicklung beobachten zu können, dann, um es zu trocknen, durch eine lange, mit Kalihydrat gefüllte Röhre und von hier durch eine recktwinklich gebogene Glasröhre bis auf den Boden eines Zuckerglases von 20 bis 25 Liter Inhalt. Die Oeffnung desselben ist mit 2 halbkreisförmigen Schiefern bedeckt; der eine hat in seiner Mitte ein Loch für die Ammoniakröhre, der andere hat einen Einschnitt, über der Mitte der Oeffnung befindlich; durch diesen treten die 4 vereinigten gewichsten Fäden, oben durch ein Hölzchen befestigt, an welchen eine Schieferplatte in das Glas gehängt wird, auf welcher sich 6 Farbenschälchen befinden. Ist das Glas gröfstentheils mit Ammoniakgas gefüllt, so schiebt man den letztern Schiefer ein wenig bei Seite, zieht die Schieferplatte mit den Schälchen heraus, giefst in jedes einige Tropfen Einfach-Chlorschwefel, senkt die Schälchen in das Glas, und wartet ab, bis die entstandenen dicken Nebel sich gesetzt haben, zieht die Platte heraus, und bringt auf ihr wieder frische Schalen mit Chlorschwefel hinein. Der Chlorschwefel muss nach SOUBEIRAN's Methode (S. 752) völlig mit Chlor gesättigt sein; es darf keine Erhitzung eintreten, daher ist die Arbeit in kalter Jahreszeit vorzunehmen, daher weites Gefäfs und wenig Chlorschwefel auf einmal, in dicken, jedesmal zu erneuernden Porcellanschalen, welche abkühlend wirken. Das Zuckerglas darf sich nicht merklich erhitzen. Das Ammoniak muss immer im Ueberschuss erhalten werden, sonst entsteht eine blaue und rothe Materie, welche sich bei nachherigem Ueberschuss von Ammoniakgas schwieriger in die gewünschte Verbindung umwandelt. — Ist die Arbeit gut geleitet, so sind Wände und Boden des Glases mit lockern schmutziggelben Flocken bedeckt. Man zieht die Röhre und die Platte heraus, und kittet auf die Mündung des mit Ammoniakgas gefüllten Glases eine Glastafel, treibt am folgenden Tage, wenn die Flocken rein gelb geworden sind, das Ammoniakgas durch einen Luftstrom aus dem Glase und bietet noch die Flocken in dünnen Schichten der Luft dar, bis sie ihren Ammoniakgeruch verloren haben. — 2. Man bereitet zuerst

die Verbindung mit 1 At. Ammoniak und setzt diese dem Ammoniakgas aus, bis sie noch 1 At. Ammoniak aufgenommen hat. Die Absorption erfolgt ohne merkliche Wärmeentwicklung unter erst grüner, dann gelber Färbung.

Hellcitrongelbe Flocken; aus der ätherischen Lösung krystallisirend. Geruchlos.

Berechnung nach SOUBEIRAN.

$2NH^3$	34	39,81
SCl	51,4	60,19
$2NH^3,SCl$	85,4	100,00

Im Vacuum verliert die Verbindung in 14 Stunden 0,2, in 48 St. 1,6 und in 96 St. 2,3 Proc. Ammoniak. Beim gelinden Erhitzen in einem Glasrohr liefert sie zuerst Ammoniakgas, dann dieses mit Stickgas gemengt, nebst Schwefel und Salmiak, unter fortwährender Sublimation von Schwefelstickstoff. Diese Zersetzung beginnt schon bei 35—40°, geht bei 100° langsam vor sich, zwischen 100 und 240° in einem Strom von Wasserstoff- oder Ammoniak-Gas rascher. — Vitriolöl entzieht der Verbindung unter heftiger Einwirkung das Ammoniak und setzt den Chlorschwefel in Freiheit; doch verflüchtigt sich zugleich etwas Chlorschwefel mit 1 At. Ammoniak. — Kaltes Wasser scheidet aus der Verbindung im ersten Augenblicke Schwefelstickstoff als gelbes Pulver aus, und bildet eine gelbe Lösung, welche aufser salzsaurem und unterschwefligsaurem Ammoniak eine besondere Substanz enthalt, wohl eine Verbindung von NS^3,SCl mit Ammoniak; aber die gelbe Färbung verschwindet schnell (noch rascher bei Zusatz einer Säure), und auch der Schwefelstickstoff verschwindet in einigen Tagen, und die farblose Lösung halt blofs noch salzsaures und unterschwefligsaures Ammoniak. In heifsem Wasser erfolgt diese Lösung rasch. ($2NH^3, SCl + HO = NH^3,HCl + NH^3,SO$). — Der sich im Anfange abscheidende Schwefelstickstoff hält höchstens $^1/_3$ des in der Verbindung enthaltenen Schwefels. Zusatz einer Säure zum Wasser vermehrt nicht diese Menge. — Nach der möglichst vollständigen Lösung der nach 1) bereiteten Verbindung bleibt eine Spur gelbweifser Schwefel zurück, von der theilweisen Zersetzung herrührend, die durch Erhitzung bei der Absorption des Ammoniaks durch den Chlorschwefel erfolgte; dieser Schwefel, den GREGORY für Schwefelstickstoff hielt, hält nur Spuren von Stickstoff und Ammoniak. Die nach 2) erhaltene Verbindung löst sich vollständig. — Weingeist wirkt, sobald er nur ein wenig Wasser enthält, gleich diesem auf die Verbindung.

Die Verbindung löst sich in wasserfreiem Weingeist oder Aether sparsam mit gelber Farbe, und krystallisirt daraus beim Verdunsten, doch immer unter einiger Zersetzung. SOUBEIRAN.

β. *Mit 1 At. Ammoniak.* — *Chlorure de Soufre ammoniacal.*

Darstellung. Wie Darstellung 1) der Verbindung mit 2 At. Ammoniak, nur lässt man das Ammoniakgas sehr sparsam in das grofse Glas treten, und erneuert die den Chlor-

schwefel enthaltenden Schälchen, ehe die rothe Verbindung β sich in die gelbe α verwandelt; mengt sich auch etwas gelbe Verbindung bei, so verschwindet sie bald durch Mengung mit der rothen, welche noch freien Chlorschwefel beigemengt enthält. Zuletzt lässt man noch etwas Ammoniakgas eintreten, um diesen überschüssigen Chlorschwefel zu sättigen. SOUBEIRAN.

Braunrothe lockere Flocken; nicht flüchtig; von eigenthümlichem Geruche, dem des Chlorschwefels ähnlich. SOUBEIRAN. Lackmus nicht röthend; von salzigem, sehr stechenden Geschmack; flüchtig. MARTENS.

	Berechnung.		SOUBEIRAN.
NH^3	17	24,85	24,98
S	16	23,39	23,39
Cl	35,4	51,76	51,63
NH^3, SCl	68,4	100,00	100,00

Färbt sich in einer Röhre bei 110° gelb, und verwandelt sich bei dieser Temperatur in einigen Stunden, ohne alle Gasentwicklung, vollständig in ein gelbes Gemeng von Salmiak und Chlorschwefelstickstoff ($4(NH^3, SCl) = 3(NH^3 HCl) + NS^4Cl$). Bei stärkerem Erhitzen liefert dieses Gemenge Stickgas, Schwefel, Chlorschwefel und Salmiak. SOUBEIRAN. Vitriolöl bildet damit unter Austreibung des Chlorschwefels schwefelsaures Ammoniak. MARTENS, SOUBEIRAN. Concentrirte Salpeter- oder Salz-Säure treiben den Chlorschwefel nicht aus. MARTENS. — Heifses Wasser löst ziemlich viel von der Verbindung unter Abscheidung einer braunen weichen Masse, welche bei fortgesetztem Erhitzen des Wassers blasser, dann grünlich, dann zu gelbem Schwefel wird; die anfangs gelbbraune Lösung entfarbt sich später unter Absatz von Schwefel (von der Zersetzung der anfangs gebildeten unterschwefligen Säure herrührend), der Spuren von Stickstoff und Ammoniak hält, und hält jetzt salzsaures und schwefligsaures Ammoniak mit überschüssiger Säure gelöst. Kaltes Wasser zeigt in einigen Tagen dieselbe Wirkung. Wässriges Ammoniak bewirkt die Zersetzung rascher, ebenfalls unter Ausscheidung von etwas Schwefel in veränderlicher Menge. SOUBEIRAN. Blofs in dem Fall an der Luft feucht werdend, dass ihm freier Chlorschwefel beigemengt ist. SOUBEIRAN.

Löst sich leicht in absolutem Weingeist und Aether. Die weingeistige Lösung ist dunkelgelb, und setzt bei Wasserzusatz Salmiak ab, während unterschweflige Säure gelöst bleibt, die dann in schweflige Säure und Schwefel zerfällt, welcher etwas Chlorschwefelammoniak mit sich niederreifst. Sowohl die weingeistige als die ätherische Lösung gibt mit wässrigen Blei- und Silber-Salzen aus Chlormetall und unterschwefligsaurem Metalloxyd gemengte Niederschläge. SOUBEIRAN.

m. *Kohlensaures Chlorschwefel-Ammoniak.*

Der kohlensaure Chlorschwefel nimmt allmälig viel Ammoniakgas auf; die Verbindung ist anfangs flüssig, wird bei mehr Ammoniak fest. Sie schmeckt erst scharf, dann schweflig. — Im reinen Zustande lässt sie sich unzersetzt sublimiren; hat sie jedoch etwas Wasser angezogen, so schmilzt sie beim Erhitzen, und gibt zuerst Ammoniakgas, dann ätherische, nach Blausäure riechende, Flüssigkeit, dann schweflige Säure und endlich ein aus salzsaurem und schwefligsaurem Ammoniak bestehendes Sublimat. — Zieht aus der Luft Krystallwasser an, ohne zu zerfliefsen; löst sich in Wasser auf (wahrscheinlich zu kohlensaurem, schwefligsaurem und salzsaurem Ammoniak). BERZELIUS.

n. *Schwefelsaures Chlorschwefel-Ammoniak.*

Man leitet zu stark erkältetem fünffach-schwefelsauren Chlorschwefel sehr langsam Ammoniakgas, so dass sich die Verbindung nicht erhitzt, und lässt die ziemlich gesattigte Verbindung im zerriebenen Zustande noch mehrere Monate in Berührung mit Ammoniakgas, welches man öfters erneuert. War bei der Absorption Erhitzung eingetreten, so ist die Verbindung durch erzeugtes trocken schwefligsaures Ammon gelb gefärbt, und ihre wässrige Lösung gibt mit Silberlösung einen Niederschlag von Chlorsilber, der durch beigemengtes Schwefelsilber gelblich gefärbt ist.

Rein weifse Masse.

Bei der Sublimation entsteht etwas gelbliches trocken schwefligsaures Ammon. — Nicht zerfliefslich, aber leicht in Wasser löslich. Die Lösung, im Vacuum über Vitriolöl verdunstet, liefert Krystallrinden von einerlei Art, die lang feucht bleiben, aber nach völligem Trocknen dieselbe Zusammensetzung haben, wie die Verbindung vor der Auflösung in Wasser. Aus der wässrigen Lösung fällt Platinlösung Platinsalmiak; salzsaurer Baryt fällt daraus nur einen Theil der Schwefelsäure, so dass sich das Filtrat bei langerm Stehen wieder trübt, selbst nach Wochen; salzsaurer Strontian gibt keinen Niederschlag, aufser beim Kochen; salpetersaures Silber fällt Chlorsilber. H. ROSE.

	Berechnung.		H. ROSE.
$9 NH^3$	153	32,20	
6 S	96	20,20	20,35
3 Cl	106,2	22,35	22,243
15 O	120	25,25	
$4NH^3, SCl^3 + 5(NH^3, SO^3)$	475,2	100,00	

Die Zusammensetzung ist der Art, dass bei der Auflösung in Wasser 6 At. trocken schwefelsaures Ammon und 3 At. Salmiak entstehen können: $9NH^3 + SCl^3 + 5SO^3 + 3HO = 6(NH^3, SO^3) + 3(NH^3, HCl)$. H. ROSE.

n. *Chloriod-Chlorammonium.* NH^4Cl, JCl^3.

Chloroiodite d'ammoniaque. — 1. Man erwärmt 1 Th. iodsaures Ammoniak mit 8 Th. concentrirter Salzsäure in einem

Kolben bis zu 40 bis 50°, und lässt, wenn alles iodsaure Ammoniak gelöst ist, die gelbe Lösung erkalten. ($NH^3, JO^5 + 6HCl = NH^4Cl + JCl^3 + 2Cl + 5HO$). — 2. Man leitet durch eine concentrirte Lösung von Hydriod-Ammoniak Chlorgas bis zur Sättigung. Bei dieser Weise krystallisirt das Salz leichter und reiner. ($NH^4J + 4Cl = NH^4Cl + JCl^3$). — 3. Man versetzt Salmiaklösung mit wässrigem Dreifach-Chloriod.

Lange goldgelbe Nadeln, bei raschem Erhitzen ohne Zersetzung verdampfbar. — Verwandelt sich bei längerem gelinden Erhitzen unter Verlust sämmtlichen Dreifach-Chloriods in Salmiak. Ammoniak, Kali oder Natron fällen aus der Auflösung Iod, letztere unter Entwicklung von Ammoniak. Zeigt übrigens dieselben Zersetzungen, wie das Chlor-Iodkalium. FILHOL (*J. Pharm.* 25, 441).

Berechnung nach FILHOL.

NH^4Cl	53,4	18,7
JCl^3	232,2	81,3
NH^4Cl, JCl^3	285,6	100,0

Stickstoff und Fluor.

A. *Flusssaures Ammoniak.*

a. *Einfach.* — *Fluor-Ammonium.* — Ammoniakgas vereinigt sich nach H. DAVY mit der aus Flussspath und Vitriolöl erhaltenen Flusssäure ohne alles Freiwerden von Wasser. Man erhält das trockne Salz auch durch Erhitzen eines feinen trocknen Gemenges von 1 Th. Salmiak und 2¼ Fluornatrium, in einem Platintiegel. Dieser ist mit einem umgekehrten Deckel zugedeckt, in den man, um ihn kühl zu halten, öfters Wasser tröpfelt, und an welchen sich das flusssaure Amoniak leicht und ohne Verunreinigung mit Salmiak in kleinen Säulen sublimirt. War das Gemenge etwas feucht, so entwickelt sich im Anfange Ammoniak, und es mengt sich eine entsprechende Menge von doppelt-saurem Salz bei. — Lässt sich auf nassem Wege nur als Auflösung, nicht im trocknen Zustande erhalten. BERZELIUS.

Luftbeständiges Salz, welches in der Hitze schmilzt und sich bei niedrerer Temperatur sublimirt, als Salmiak; von sehr stechendem salzigen Geschmacke. Wird durch Kalium in der Glühhitze in Fluorkalium und in 2 Maafse Ammoniakgas auf 1 M. Wasserstoffgas zersetzt. H. DAVY. Entwickelt, bei Gegenwart von Wasser, schon bei gewöhnlicher Temperatur, an der Luft Ammoniak, und verwandelt sich in zweifach-saures Salz; noch schneller in der Hitze. Greift nicht blofs im feuchten Zustande, selbst bei Ueberschuss von Ammoniak, WIEGLEB (*Crell N. Entdeck.* 1, 13), sondern nach BERZELIUS sogar im trocknen Zustande in der

Kälte das Glas an, indem es nach J. DAVY in Ammoniak und in Fluorsiliciumammoniak zerfällt; daher die Auflösung zum Aetzen in Glas dient. Leicht in Wasser, wenig in Weingeist löslich. — Das trockne Salz absorbirt viel Ammoniakgas, und wird dadurch zu einem *basischen Salze*, welches jedoch beim Sublimiren wieder dieses Ammoniak verliert. BERZELIUS.

b. *Zweifach.* — *Saures Fluorammonium.* — Durch Abdampfen des in Wasser gelösten einfach-sauren Salzes bei 36 bis 40°, wobei die Hälfte des Ammoniaks entweicht. BERZELIUS. — Man kann wässrige Kieselflusssäure durch überschüssiges Ammoniak zersetzen, die Flüssigkeit von der Kieselerde durch Leinwand in eine Platinschale abfiltriren und darin abdampfen, die etwa noch vorhandene Kieselerde durch einen nochmaligen Zusatz von Ammoniak fällen, dann filtriren, weiter abdampfen und krystallisiren lassen. GM. — Körnige (säulenförmige, GM.) Krystalle, in warmer Luft beständig, bei gewöhnlicher Temperatur mit einer kriechenden Bewegung zerfliefsend. BERZELIUS (*Pogg.* 1, 17). Verflüchtigt sich in der Hitze als ein weifser stechender Rauch, der beim Einathmen sehr nachtheilig wirkt.

B. *Fluorboron-Ammoniak.*

a. *Einfach.* — Gleiche Maafse Fluorborongas und Ammoniakgas vereinigen sich zu einem weifsen, undurchsichtigen, festen Körper, der sich in verschlossenen Gefäfsen bei gelinder Wärme unverändert sublimirt (bei Gegenwart von Wasser in sich sublimirendes Fluorboron-flusssaures Ammoniak und in zurückbleibende Boraxsäure zerfällt), und sich im Wasser zu fluss- und borax-saurem Ammoniak (nach BERZELIUS genauer: zu flusssaurem Boraxsäure-Ammoniak und zu boraxsaurem Ammoniak) auflöst. J. DAVY.

b. *Halb.* — 1 Maafs Fluorborongas bildet mit 2 Maafsen Ammoniakgas eine wasserhelle Flüssigkeit, welche durch Erhitzen, durch Aussetzen an die Luft, durch trockne Kohlensäure oder Salzsäure den Ueberschuss des Ammoniaks verliert, und zu der ersten festen Verbindung wird. J. DAVY.

c. *Drittel.* — 1 Maafs Fluorborongas vereinigt sich mit 3 Maafsen Ammoniakgas zu einer Flüssigkeit, die mit b in ihren Eigenschaften übereinkommt. J. DAVY.

		Berechnung.	J. DAVY.			Berechnung.	J. DAVY.			Berechnung.	J. DAVY
NH^3	17	20,26	20	$2NH^3$	34	33,7	33	$3NH^3$	51	43,26	43
BF^3	66,9	79,74	80	BF^3	66,9	66,3	67	BF^3	66,9	56,74	57
a	83,9	100,00	100	b	100,9	100,0	100	c	117,9	100.00	100

C. *Fluorboron-flusssaures Ammoniak.*

Boraxsäure treibt aus 4 At. einfach-flusssaurem Ammoniak 3 At. Ammoniak aus, und erzeugt eine Verbindung

von 1 At. 3fach-flusssaurer Boraxsäure mit 1 At. einfach-flusssaurem Ammoniak, ein flusssaures Boraxsäure-Ammoniak ($4(NH^3,HF) + BO^3 = (NH^3,HF + BO^3,3HF) + 3NH^3$), welches beim Abdampfen zu einer Verbindung von Fluorboron mit flusssaurem Ammoniak oder Fluor-Ammonium ($NH^3,HF + BO^3, 3HF = (NH^4F + BF^3) + 3HO$) wird, und durch Sublimation von überschüssig zugefügter Boraxsäure befreit werden kann. — Das Sublimat ist weifs, an den heifser gewordenen Stellen geschmolzen und durchsichtig, aber nirgends krystallisch. Aus der wässrigen Lösung krystallisirt das Fluorboron-flusssaure Ammoniak in kleinen 6seitigen, mit 2 Flächen zugeschärften Saulen. Es schmeckt wie Salmiak und röthet Lackmus. Es wird durch Vermischen mit Ammoniak und Abdampfen nicht verändert. Es löst sich leicht in Wasser und ziemlich leicht in Weingeist; die wässrige Lösung greift das Glas nicht an. BERZELIUS.

Nach KUHLMANN ist das Fluorboron mit Stickoxyd, salpetriger, Untersalpeter- und Salpeter-Säure verbindbar.

Stickstoff und Stickstoff.

A. *Salpetrigsaures Ammoniak.*

Man zersetzt salpetrigsaures Bleioxyd durch schwefelsaures Ammoniak, oder salpetrigsaures Silberoxyd durch salzsaures Ammoniak und lässt das Filtrat bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft oder im Vacuum verdunsten. — Undeutlich krystallisirte Salzmasse, welche beim Erhitzen Wasser, Stickoxydul und Ammoniak entwickelt. — Die wässrige Auflösung zersetzt sich schon bei 50° unter Entwicklung von Stickgas, wobei sie neutral bleibt. (*Schema* 71.) BERZELIUS (*Gilb.* 40, 206). — Gegen Vitriolöl verhält sich das feste Salz dem salpetersauren Ammoniak ähnlich. PELOUZE.

	Berechnung.		BERZELIUS.
NH^3	17	26,56	
NO^3	38	59,38	
HO	9	14,06	13,68
NH^3,HO,NO^3	64	100,00	

B. *Salpetersaures Ammoniak.*

Flammender Salpeter, Nitrum flammans. — Ein neutrales Gemisch von wässriger Salpetersäure und reinem oder kohlensaurem Ammoniak wird abgedampft und zum Krystallisiren hingestellt. — 6seitige Säulen mit 6seitigen Pyramiden, oder dünne Nadeln; bei stärkerem Abdampfen faserig oder dicht. Von 1,707 spec. Gew. KOPP. Von scharfem, bittern, unangenehmen Geschmacke.

			Berzelius.	Kirwan.	H. Davy: prismat.	faserig.	dichtes	Ure. dichtes
Krystallisirt. Berechnung.								
NH^3	17	21,25	21,143	23	18,4	19,3	19,8	23,3
NO^5	54	67,50	67,625	57	69,5	72,5	74,5	65,0
HO	9	11,25	11,232	20	12,1	8,2	5,7	11,7
NH^3,HO,NO^5	80	100,00	100,000	100	100,0	100,0	100,0	100,0

Die Krystalle halten nach Dumas nicht 1, sondern 2 At. Wasser.

Es erhält an der Luft, durch Ammoniakverlust, saure Reaction. Emmet. — Bei allmälig steigender Hitze schmilzt es und zerfällt unter Aufschäumen in Stickoxydulgas und Wasserdampf (*Schema* 72; $NH^3 + NO^5 = 2NO + 3HO$). — Das Salz schmilzt unvollständig bei 56, vollständig bei 108°, entwickelt bei 150 weifse Nebel, die sich zu Tropfen verdichten, kommt bei 175° in schwaches, bei 225° in stärkeres Aufwallen, fängt bei 238° an, Stickoxydulgas zu entwickeln, noch mehr bei 250°. Bei dieser Temperatur, die lange unverändert bleibt, sublimirt sich etwas salpetersaures Ammoniak; das rückständige Salz gesteht beim Erkalten krystallisch. Pleischl. Bei 180° siedet das Salz ohne Zersetzung, welche erst zwischen 190 und 200° beginnt. Legrand (*Ann. Chim. Phys.* 59, 435). Unter verstärktem Druck erfolgt die Zersetzung erst bei höherer Temperatur. Niemann (S. 787). — Ist das salpetersaure Ammoniak mit gleichviel Chlorcalcium gemengt, so entwickelt es in der Hitze kein Stickoxydul, sondern salpetrige Säure und Chlor- und Stick-Gas, dann sublimirten Salmiak, und lässt Chlorcalcium mit Kalk. Ein Gemenge aus gleichviel salpetersaurem Ammoniak und Chlorkalium gibt beim Erhitzen Stickgas, Chlorgas, sublimirten Salmiak, und, als Rückstand, salpetersaures Kali und Chlorkalium. Pleischl (*Schw.* 38, 462). — Erhitzt man das salpetersaure Ammoniak so stark, dass sich das Gefäfs mit weifsen Nebeln füllt, so entwickelt sich aufser Stickoxydul auch Stickoxyd, salpetrigsaures Ammoniak und freies Ammoniak. Berzelius. — Bei raschem heftigen Erhitzen, z. B. auf eine glühende Porcellanplatte geworfen, verbrennt es mit blassem gelben Lichte und sehr schwachem Geräusch unter Bildung von Wasser, salpetriger Säure und Stickgas. — Es verpufft auf glühenden Kohlen. Phosphor, in das geschmolzene Salz gebracht, verbrennt mit glänzendem Lichte zu Phosphorsäure, und, wenn er vorwaltend ist, vorzüglich zu Phosphoroxyd. Marchand (*J. pr. Chem.* 13, 442). — Es oxydirt im geschmolzenen Zustande nicht den Schwefel, aber die meisten Metalle. Zink verschwindet im geschmolzenen Salze so schnell, wie in einer Säure, unter Entwicklung einer Wärme, welche die weitere Erhitzung von aufsen unnöthig macht, und wodurch die Temperatur des Salzes von 138 bis 160°, bei welcher die Einwirkung auf das Zink anfing, schnell auf 260° gesteigert wird. Dabei entwickelt sich Stickgas, Ammoniakgas und Wasser, kein Stickoxydul- oder Stickoxyd-Gas. Auch das Blei oxydirt sich schnell und entwickelt, neben Stickgas, Untersalpetersäure. Antimon, Wismuth, Nickel, Kupfer und Silber oxydiren sich langsam, Arsen, Zinn, Eisen und Quecksilber gar nicht. Emmet. Silber entwickelt Stickgas ohne Stickoxydul, und bildet salpetersaures Silberoxyd-Ammoniak. Platinschwamm scheint auch blofs Stickgas zu entwickeln und eine unlösliche Platinverbindung zu erzeugen. L. A. Buchner (*Repert.* 39, 360). — Mit Salmiak gemengtes salpetersaures Ammoniak löst beim Schmelzen Gold auf, und wenn etwas

salpetersaures oder chlorsaures Kali beigemengt ist, oxydirt und löst es alle Metalle, selbst Gold, Platin, Rhodium und Iridium, so wie dieses Gemenge auch Titanschörl, Chromeisen, Schwefelmolybdän und Uranpecherz und überhaupt die meisten Metalloxyde löst. Bleiglätte treibt bei gewöhnlicher Temperatur aus dem festen Salze das Ammoniak aus. Emmet (*Sill. amer. J.* 18, 255). — Das salpetersaure Ammoniak zerfällt mit wenig Vitriolöl in schwefelsaures Ammoniak und freie Salpetersäure, eben so die Lösung des möglichst getrockneten Salzes in der 50fachen Menge Vitriolöl, wenn man sie blofs auf 90 bis 120° erwärmt; aber bis zu 150° erwärmt, liefert sie Stickoxydulgas, mit wenig Stickgas, Untersalpetersäuredampf und Salpetersäuredampf gemengt, während Wasser beim Vitriolöl bleibt. Beträgt die Menge des Vitriolöls blofs das 10fache, so zerfallen ungefähr ¾ des Salzes in schwefelsaures Ammoniak und Salpetersäure und ¼ in Stickoxydul und Wasser. Pelouze (*Ann. Chim. Phys.* 77, 47; auch *Ann. Pharm.* 39, 312). — 1 Th. salpetersaures Ammoniak löst sich in 0,502 Wasser von 18°, Karsten, unter starker Kälteerzeugung auf, in weniger heifsem; es zerfliefst an der Luft.

C. *Schwefligsaures Stickoxyd-Ammoniak.*

Stickschwefelsaures Ammoniak, Nitrosulfate d'ammoniaque. — Eine wässrige Lösung von schwefligsaurem Ammoniak, durch eine Frostmischung so weit erkältet, dass sie zu gefrieren beginnt, mit Stickoxydgas in Berührung, absorbirt dasselbe allmälig vollständig und liefert Krystalle. — Bei 0° und darüber zersetzt das wässrige schwefligsaure Ammoniak das Stickoxydgas in schwefelsaures Ammoniak und ½ Maafs Stickoxydulgas. Ist jedoch die concentrirte Lösung des schwefligsauren Ammoniaks mit dem 5fachen Maafse von wässrigem Ammoniak gemischt, so erfolgt auch über 0° die Absorption des Stickoxyds und Bildung der Krystalle, ohne dass Stickoxydulgas entsteht. Das überschüssige Ammoniak hindert also die Zersetzung des schwefligsauren Stickoxyd-Ammoniaks. — Die erhaltenen Krystalle werden mit wässrigem Ammoniak gewaschen, welches ihre Zersetzung hindert und sie weniger löst, als reines Wasser; dann zwischen Fliefspapier getrocknet.

Wasserhelle rhombische Säulen, neutral gegen Pflanzenfarben, von stechendem und schwach bitterm Geschmack.

Berechnung nach Pelouze.

NH^3	17	19,32
NO^2	30	34,09
SO^2	32	36,36
HO	9	10,23
$NH^3, NO^2, SO^2 + HO$	88	100,00

Hält sich im trocknen Zustande bis zu 110°; zersetzt sich bei etwas stärkerer Hitze unter Explosion und Entwicklung von Stickoxydulgas. — Auf glühenden Kohlen zersetzt es sich mit Funkensprühen. — An der Luft verwittert es allmälig unter Stickoxydulgasentwicklung zu reinem schwefelsauren Ammoniak. — Es löst sich in Wasser zuerst unzersetzt, zerfällt aber dann, um so schneller, je

höher die Temperatur, in Stickoxydulgas und wässriges schwefelsaures Ammoniak ($NH^3, NO^2, SO^2 = NH^3, SO^3 + NO$). Bei 0° erfolgt die Zersetzung sehr langsam, bei 40° unter heftigem Aufbrausen. — Die Lösung in wässrigem Ammoniak zersetzt sich auf dieselbe Weise, nur weit langsamer. Diese Zersetzung der wässrigen Lösung wird sehr beschleunigt durch Hinzufügen von Kohle, Braunstein, Silberoxyd, Silber und Platinschwamm, welche hierbei keine chemische Aenderung erleiden (S. 110—111). Gegenwart von überschüssigem Ammoniak hindert diese rasche Zersetzung. Auch stärkere Säuren, sogar wässrige Kohlensäure, so wie die Lösungen von Anderthalb-Chlorchrom, Eisenvitriol, Kupfervitriol, schwefelsaurem Eisenoxyd, Quecksilbersublimat, salpetersaurem Silberoxyd oder Bleizucker veranlassen selbst bei einigen Graden unter 0 rasche Zersetzung unter lebhaftem Aufbrausen von Stickoxydulgas, während Schwefelsäure und Ammoniak in der Flüssigkeit bleiben. — Das Salz löst sich selbst in heifsem Weingeist nicht auf, und wird aus seiner wässrigen Lösung durch Weingeist gefällt. Pelouze (*Ann. Chim. Phys.* 60, 151).

D. *Verbindung von Chlorschwefelammoniak mit Schwefelstickstoff-Ammoniak.* $NH^3, NS^3 + NH^3 SCl$.

Bildung. Tröpfelt man langsam Einfach-Chlorschwefel in wässriges Ammoniak, so fällt unter heftiger Erhitzung und Bildung dicker Dämpfe, ohne dass sich ein Gas entwickelt, eine dunkelbraunrothe, weiche Materie nieder; dieselbe entsteht, ohne Nebelbildung, wenn man auf den Boden des mit wässrigem Ammoniak gefüllten Gefäfses durch einen Stechheber den Chlorschwefel fliefsen lässt. Die darüber stehende Flüssigkeit hält salzsaures, unterschwefligsaures und schwefelsaures Ammoniak und etwas suspendirten Schwefel. (Bei mehr Chlorschwefel wird die Flüssigkeit gesättigt lila, erhitzt sich dann und wird milchig durch Fällung von Schwefel.) Lässt man die braunrothe Materie in der Flüssigkeit, so wird sie immer blasser und verwandelt sich in den blassgelben Schwefelstickstoff von Gregory (S. 853). Nimmt man die rothe Verbindung gleich nach ihrer Bildung aus der Flüssigkeit, so erhitzt sie sich schnell, bläht sich auf, und verwandelt sich schnell in dieselbe blassgelbe Materie. Befreit man sie durch Reiben mit kaltem Wasser schnell von der überstehenden Flüssigkeit, sammelt sie auf dem Filter und presst sie zwischen Fliefspapier aus, so erhält man ein Pulver, was sich aber ebenfalls bald erhitzt, aufbläht und in die blassgelbe Materie verwandelt.

Darstellung. Man fügt zu wässrigem Ammoniak, mit gleichviel Wasser verdünnt, unter beständigem Umrühren Einfach-Chlorschwefel, jedoch nur so viel, dass die Flüssigkeit alkalisch bleibt und sich nicht stark erhitzt, giefst die gebildete rothe Materie sogleich auf Leinen, drückt sie in kaltem Wasser platt, dass sie kalt bleibt, und knetet sie in frischem Wasser.

Braunroth.

Zersetzungen. 1. Unter Wasser zersetzt sie sich in 2 Tagen, ohne Gasentwicklung, und löst sich unter Abscheidung von wenig gelber Materie zu salzsaurem, unterschwefligsaurem und etwas freiem Ammoniak. Verwandelt man die unterschweflige Säure durch Erwärmen mit Chlornatron in Schwefelsäure, so findet man 4 At. Schwefelsäure auf 1 At. Salzsäure. [Nach

der von SOUBEIRAN angegebenen Zusammensetzung der rothen Verbindung sollte eine neutrale Lösung entstehen: $NH^3, NS^3 + NH^3, SCl + 4HO = NH^3, HCl + 2(NH^3, S^2O^2)$.] Es entsteht kein gelbes Pulver, wenn das zur Darstellung der rothen Verbindung angewandte Ammoniak kalt und concentrirt war; dagegen viel, wenn das Ammoniak durch den Zusatz von Chlorschwefel bereits warm und schwächer geworden war, weil dann Schwefel niederfiel. — 2. Die rothe Verbindung ertheilt wässrigem Ammoniak eine rothe Farbe. SOUBEIRAN.

Fernere Verbindungen des Stickstoffs.

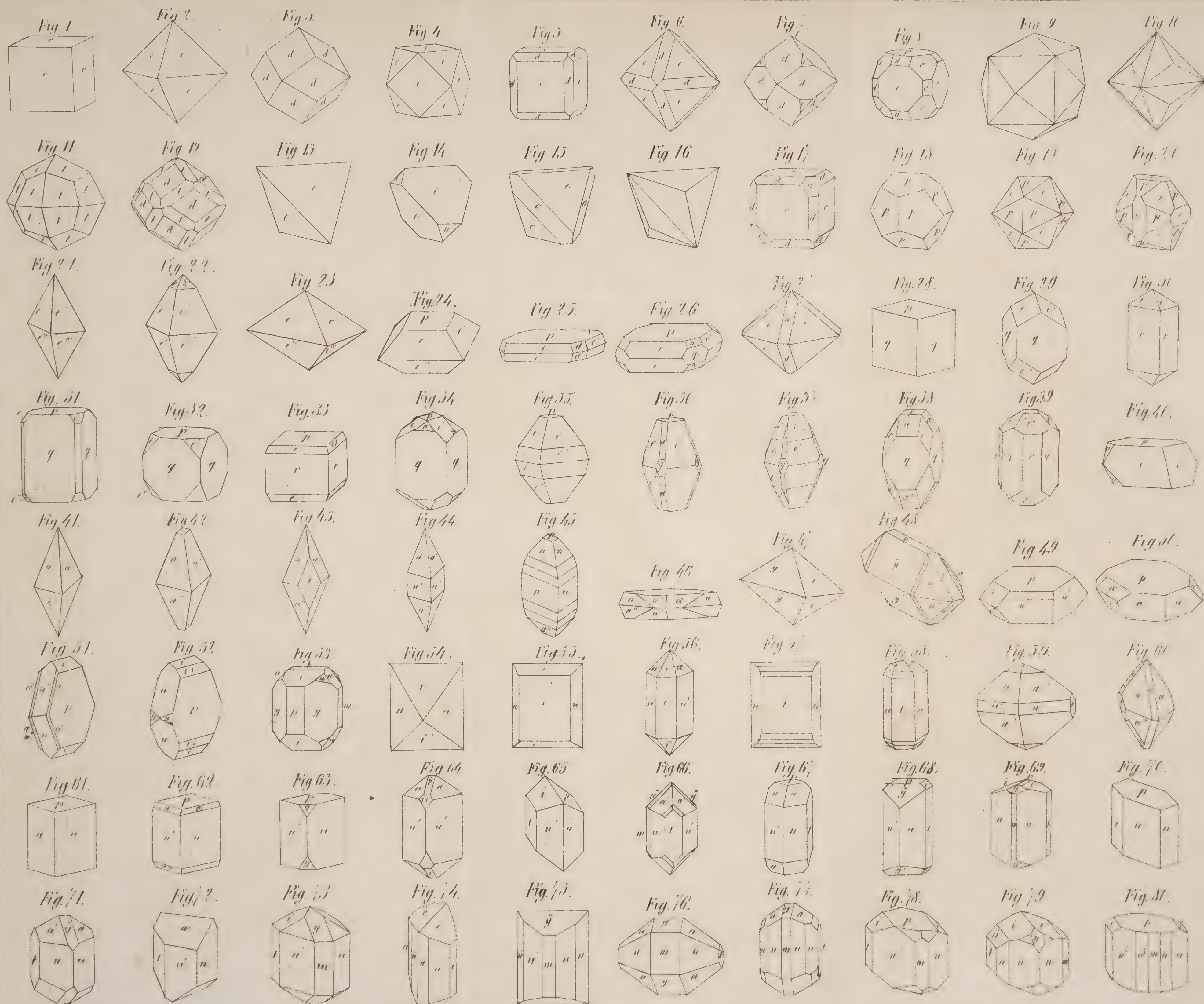
a. Mit Metallen. *Stickstoffmetalle, Azotures metalliques.* — 1. Wenige Metalloxyde und Chlormetalle, in Ammoniakgas bis zu einer bestimmten Temperatur erhitzt, geben Stickstoffmetalle in Gestalt eines braunen oder grünen, durch stärkere Hitze, zum Theil unter Verpuffung, zersetzbaren Pulvers. Anderthalb-Chlorchrom, Kupferoxyd, Quecksilberoxyd; z. B.: $3HgO + NH^3 = Hg^3N + 3HO$. — 2. Ammoniakgas, über in einer Röhre glühendes Eisen oder Kupfer geleitet, zersetzt sich bei weitem leichter in seine Bestandtheile, als wenn die Röhre leer ist (S. 831). Dabei werden die Metalle spröde, specifisch leichter, zum Theil auch anders gefärbt, und nehmen häufig an Gewicht zu, was von gebundenem Stickstoff abzuleiten ist. Oft sind die Eigenschaften des Metalls verändert, ohne Gewichtszunahme, vielleicht, weil das zuerst gebildete Stickstoffmetall später seinen Stickstoff wieder verlor. s. *Kalium, Chrom, Eisen, Kupfer, Quecksilber.*

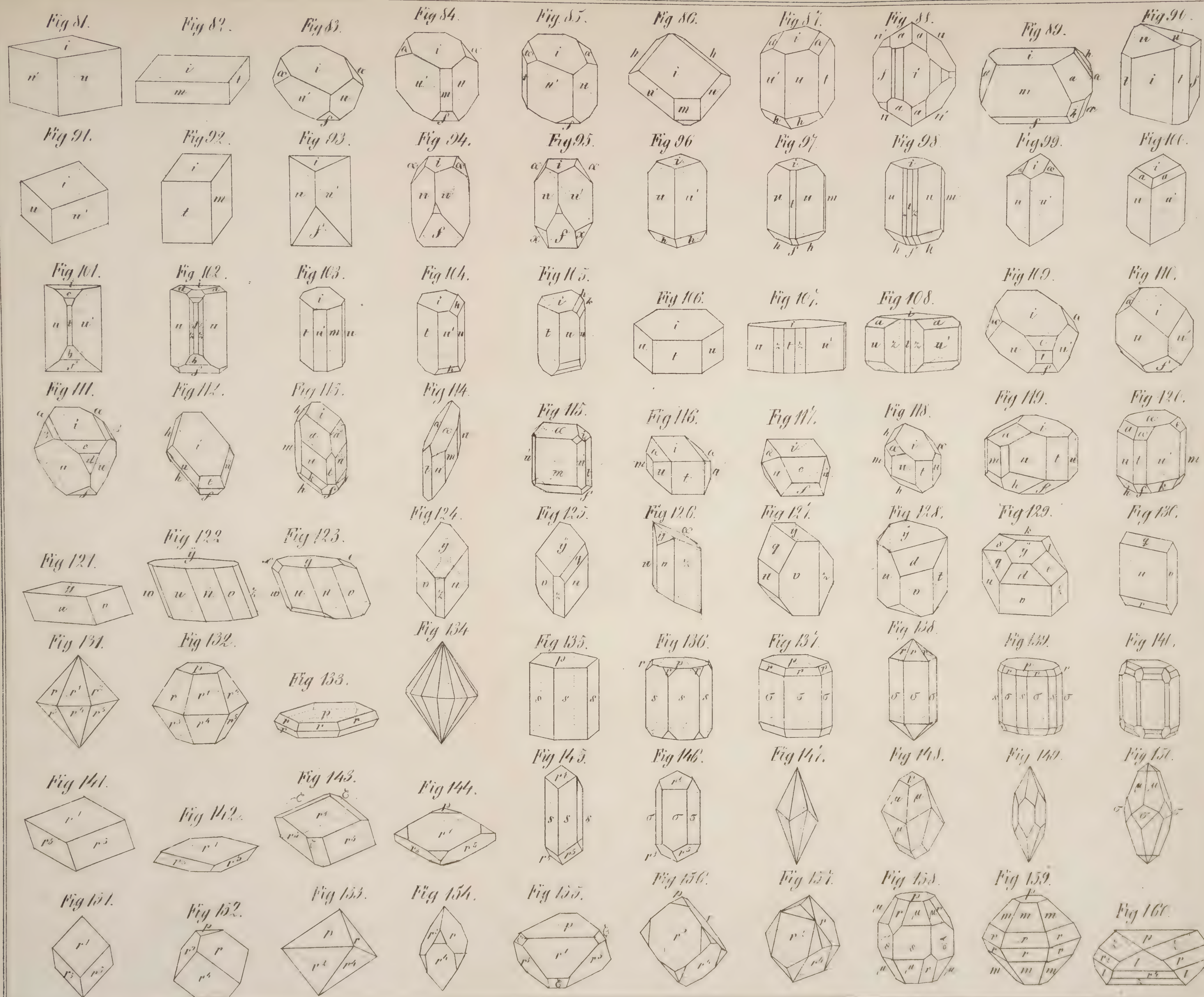
b. Der Stickstoff ist ein häufiger Bestandtheil der organischen Verbindungen.

Ende des ersten Bandes.

Verbesserungen.

Seite	Zeile	
26	1 v. o	st. Schimmblase l. Schwimmblase
33	1 v. o.	st. Ememt l Emmett
35	22 v. u.	st. zweiten l. ersten
50	1 v u	st. 75 l 15
60	22 v. o.	st. Blei l. Bleioxyd
67	4 v. u.	Spalte E und F st. 6 und 67,2 l. 3 und 67,4
71	13 v. o.	Spalte C st. 43,8 l. 348
77	11 v. u.	st. $+ \frac{}{10}$ l. $+ \frac{9}{10}$
77	5 v. u.	st. 1,747 l. 1747
86	20 v. o.	st. MoO^5 l. MoO^3
112	1 v. u.	st. und Strontian, sogleich den kohlensauren Kalk l. und Bittererde, sogleich den kohlensauren Kalk und Strontian
124	15 v. u.	st. in einem l. zu einem
128	3 v. o.	st. schwefelsaurer Kalk l. salpetersaurer Kalk
159	3 v. u.	st. Hübner l. Büchner
189	12 v. u.	st. Scheibe 1) l. Scheibe)
248	27 v. u.	fünfte Spalte st. 1,1057 BD l. 1,1057 DB
—	23 v. u.	fünfte Spalte st. 0,625 Ds l. 0,625 Dz
—	19 v. u.	sechste Spalte st. 1,5926 l. 1,5269
—	14 v. u.	fünfte Spalte st. 1,1214 l. 1,214
—	6 v. u.	fünfte Spalte st. 2,668 l. 2,688
249	bei BrH,	vierte Spalte st 1,900 Bi l. 2,71 Löwig
250	14 v. u.	Dumas u. Boussingault haben allerdings die Kohlensäure berücksichtigt, aber dieser Umstand findet sich in dem in Poggendorff's Annalen gegebenen Auszuge, der mir damals nur zu Gebote stand, ausgelassen.
270	19 v. u.	st. *Schw.* 52, 61; 53, 429 l. *Schw.* 53, 61, 129 u 429
372	6 v. o.	st. 311 l. 211
444	17 v. o.	st. Quecksilberkalium l. Cyan-Silberkalium
461	7 v. u	st. SO^5Cl l. S^2O^5Cl und st. $CrOCl$ l. CrO^2Cl
496	29 v. o.	st. 426 l. 476
569	oben	st. 31,8 56,99 / 24 43,01 / 55,8 100,00 l. 31,4 56,68 / 24 43,32 / 55,4 100,00
835	1 v. u.	sechste Spalte st. 9,9320 l. 0,9320


Fig. 1
Fig. 2
Fig. 3
Fig. 4
Fig. 5
Fig. 6
Fig. 7
Fig. 8
Fig. 9
Fig. 10
Fig. 11
Fig. 12
Fig. 13
Fig. 14
Fig. 15
Fig. 16
Fig. 17
Fig. 18
Fig. 19
Fig. 20
Fig. 21
Fig. 22
Fig. 23
Fig. 24
Fig. 25
Fig. 26
Fig. 27
Fig. 28
Fig. 29
Fig. 30
Fig. 31
Fig. 32
Fig. 33
Fig. 34
Fig. 35
Fig. 36
Fig. 37
Fig. 38
Fig. 39
Fig. 40
Fig. 41
Fig. 42
Fig. 43
Fig. 44
Fig. 45
Fig. 46
Fig. 47
Fig. 48
Fig. 49
Fig. 50
Fig. 51
Fig. 52
Fig. 53
Fig. 54
Fig. 55
Fig. 56
Fig. 57
Fig. 58
Fig. 59
Fig. 60
Fig. 61
Fig. 62
Fig. 63
Fig. 64
Fig. 65
Fig. 66
Fig. 67
Fig. 68
Fig. 69
Fig. 70
Fig. 71
Fig. 72
Fig. 73
Fig. 74
Fig. 75
Fig. 76
Fig. 77
Fig. 78
Fig. 79
Fig. 80


Fig 81. Fig 82. Fig 83. Fig 84. Fig 85. Fig 86. Fig 87. Fig 88. Fig 89. Fig 90.
Fig 91. Fig 92. Fig 93. Fig 94. Fig 95. Fig 96. Fig 97. Fig 98. Fig 99. Fig 100.
Fig 101. Fig 102. Fig 103. Fig 104. Fig 105. Fig 106. Fig 107. Fig 108. Fig 109. Fig 110.
Fig 111. Fig 112. Fig 113. Fig 114. Fig 115. Fig 116. Fig 117. Fig 118. Fig 119. Fig 120.
Fig 121. Fig 122. Fig 123. Fig 124. Fig 125. Fig 126. Fig 127. Fig 128. Fig 129. Fig 130.
Fig 131. Fig 132. Fig 133. Fig 134. Fig 135. Fig 136. Fig 137. Fig 138. Fig 139. Fig 140.
Fig 141. Fig 142. Fig 143. Fig 144. Fig 145. Fig 146. Fig 147. Fig 148. Fig 149. Fig 150.
Fig 151. Fig 152. Fig 153. Fig 154. Fig 155. Fig 156. Fig 157. Fig 158. Fig 159. Fig 160.

1. A B C
2. Wärme Eis Starres Quecksilber
3. O Au Wärme
4. HCl Wärme xHO
5. S Ag O^2
6. O Zn C
7. OO CuCu C
8. K O Cl
9. Cl H Zn
10. Cl Ag Fe
11. S Hg Fe
12. CaO CO^2 SO^3
13. NO^5 AgO KO
14. O OC Zn
15. O OS Zn
16. MnO O SO^3
17. SO^3 O H Zn
18. SO^3 O Cu Zn
19. NO^5 O Ag Cu
20. 3NaO O^{10} C^5 P^2
21. O^4 C $2CO^2$ K^2
22. H^3 N $3H^3N$ Cl^3
23. O O^2S SO^3 Hg
24. O^3 O^2N $3NO^5$ Cu^3
25. O^4 ON $4NO^5$ Zn^4
26. A B C C
27. S^2 C O^4 O^2
28. S^3 Sb O^6 O^4
29. S^3 Sb Cl^3 Cl^3
30. S Cu O^3 O
31. NO^5 O Ag Hg^2 Hg
32. 9KO O^{15} H^{15} P^3 P5
33. O^5 H^5 KO 5KO Cl Cl
34. O^5 K^5 KO Cl Cl^5
35. O H CaO CaO S S^5
36. O Ca CaO S S^5
37. O^3 K^3 KO S S^{15}
38. SO^3 H^3 N Cl^3 Cl^3
39. A B C D
40. P Cl^5 O^5 H^5
41. Pb O S H
42. Sn O^2 S^2 H^2
43. As O^3 S^3 H^3
44. As O^5 S^5 H^5
45. Sb S^3 Cl^3 Hg^3
46. KO CO^2 SO^3 NaO
47. NaO SO^3 NO^5 BaO
48. KO CO^2 NO^5 CaO
49. 2NaO PO^5 $3NO^5$ 3AgO
50. SO^3 O H Na Cl
51. SO^3 O Hg Na Cl
52. SO^3 O Ba Ca Cl
53. SO^3 O Na Ba Cl
54. CO^2 O K Ca Cl
55. CO^2 KO CaO HCl
56. FeCy 2Cy 2K 2Cu 2O $2SO^3$
57. FeO,CyH 2CyH 2KO 2CuO $2SO^3$
58. O H SiO^2 Na Cl
59. 2O 2Ba BaO C 2S
60. Sb S^3 SbS^2 $3SbS^3$ O^5 K^5
61. 2Sb 6S KO $6SbS^3$ 6O 6K
62. C 2S KO $2CS^2$ 2O 2K
63. Cl H NH^3 Ca O
64. H H Cl Cl O O Mn
65. A B C D
66. 3KO $3CO^2$ $3SO^3$ Al^2O^3
67. H Cl O O^4N
68. H^3 N O^3 S
69. 2H 2S 2O S
70. 5H 5J 5O J
71. H^3 N O^3 N
72. 3O HON 3H N
73. H Cl HCl O OMn
74. O O^2S SO^3 Na Cl
75. H O El +El
76. Si O^2 Cl^2 C
77. E A B C D
78. C O H Ag Cl
79. SO^3 MnO O Cl Na SO^3
80. E A B E A D
81. Fe O H Fe O K
82. C O OC C O Na
83. C^5 O^5 P C^5 O^5 Pb^3
84. H^3 O^3 S H O K
85. O^5 N Sn NO^5 O^3 H^3
86. A B C D E F
87. S H H^3N Pb O ON
88. KO SO^3 KO SO^3 NO^5
89. KO NO^5 $2SO^3$
90. SO^3 O Mg Na Cl
91. H J O O^2S
92. NH^3 CO^2 NO^5 CaO
93. NaO SO^3 CO^2 BaO
94. SO^3 $3SO^3$ Ag O O^2Fe^2
95. SO^3 MgO $MgOSO^3$ NH^3
96. SO^3 NH^3 NH^3SO^3 MgO
97. K Cl NO^5 O H
98. K O O O^4N Cl H H Cl
99. KO O^2 O^3N AsO^3
100. 6O 2As 3S 6S
101. Ag O Wärme El +El
102. K O Cl +El
103. O H K El
104. SO^3 O H Zn El
105. BaO O ClH HO
106. MnO O 2S 4O
107. 5Ca 5F $6HO^2$ 3O B
108. 15S 5Cl 5H $3H^3N$ 5Ca 3O CaO S

